

TRABAJO FIN DE GRADO



DESARROLLO DE PROCESO PIM CON
SISTEMA LIGANTE ECOLÓGICO PARA
CERMET

Autor:

Rubén Izquierdo Rodríguez

Tutor:

Dra. Sandra Carolina Cifuentes Cuéllar

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA**

Leganés, junio de 2017

ÍNDICE

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
 1. INTRODUCCIÓN	 1
1.1. TECNOLOGÍA DEL MOLDEO POR INYECCIÓN DE POLVOS	1
1.1.1. HISTORIA Y ENTORNO SOCIO-ECONÓMICO	1
1.1.2. APLICACIONES INDUSTRIALES	2
1.1.3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO Y CARACTERÍSTICAS	3
1.1.4. ETAPAS DEL PROCESO	6
1.1.4.1. MATERIALES DE PARTIDA	7
1.1.4.1.1. POLVO METAL-CERÁMICO	7
1.1.4.1.2. SISTEMA LIGANTE	8
1.1.4.2. MEZCLADO	9
1.1.4.3. INYECCIÓN	10
1.1.4.4. ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE	11
1.1.4.5. SINTERIZACIÓN	14
1.2. ACERO INOXIDABLE	17
1.2.1. ANTECEDENTES Y EVOLUCIÓN	17
1.2.2. APLICACIONES INDUSTRIALES	18
1.2.3. ELEMENTOS DE LA ALEACIÓN Y CLASIFICACIÓN	18
1.3. CERÁMICOS	22
1.3.1. ANTECEDENTES Y EVOLUCIÓN	22
1.3.2. APLICACIONES INDUSTRIALES	23
1.3.3. PROPIEDADES Y CLASIFICACIÓN	24
1.4. CERMETS	26
1.4.1. ANTECEDENTES Y EVOLUCIÓN	26
1.4.2. PROPIEDADES	27
1.4.3. APLICACIONES INDUSTRIALES	27
1.4.4. MICROESTRUCTURA	28
1.4.5. PROCESOS DE FABRICACIÓN	29
1.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30
 2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	 35
 3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	 37
3.1. ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	39
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS	40
3.2.1. ACERO INOXIDABLE AISI 316L	40
3.2.2. CARBONITRURO DE TITANIO	41
3.2.3. MATERIAL METAL-CERÁMICO	42
3.2.4. SISTEMA LIGANTE	43
3.3. PREPARACIÓN DEL FEEDSTOCK	46

3.4. OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA DE POLVO.....	47
3.4.1. MÉTODO DE ABSORCIÓN DEL ACEITE	47
3.4.2. ESTUDIO DE LA REOMETRÍA DE TORQUE	49
3.4.3. MEDIDA DE LA DENSIDAD	50
3.4.4. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MEB	51
3.5. MOLDEO POR COMPRESIÓN.....	52
3.6. ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE	53
3.6.1. ELIMINACIÓN CON AGUA.....	53
3.6.2. ELIMINACIÓN TÉRMICA	54
3.7. SINTERIZACIÓN.....	55
3.8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56
4. MEMORIA DE RESULTADOS.....	59
4.1. INTRODUCCIÓN	61
4.2. OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA DE POLVO.....	61
4.2.1. MÉTODO DE ABSORCIÓN DEL ACEITE	62
4.2.2. ESTUDIO DE LA REOMETRÍA DE TORQUE	63
4.2.3. MEDIDA DE LA DENSIDAD	66
4.2.4. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MEB	68
4.3. MOLDEO POR COMPRESIÓN.....	70
4.4. ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE	71
4.4.1. ELIMINACIÓN CON AGUA.....	71
4.4.2. ESTUDIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS.....	73
4.5. SINTERIZACIÓN.....	77
4.5.1. ESTUDIOS DE LOS PARÁMETROS DE LA SINTERIZACIÓN	77
4.5.2. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA SINTERIZACIÓN	79
5. NORMATIVA	85
6. COSTES	87
7. CONCLUSIONES	91
8. LÍNEAS FUTURAS.....	93
ANEXO I: PROPORCIONES DE CADA MATERIAL.....	95
ANEXO II: VARIACIONES DE DIÁMETRO Y ESPESOR	97
ANEXO III: ELIMINACIÓN DEL PEG	99

RESUMEN

La finalidad de este Trabajo Fin de Grado es demostrar la viabilidad de la fabricación de cermets mediante Moldeo por Inyección de Polvos (PIM, por sus siglas en inglés). De forma exhaustiva, se realiza la optimización del *feedstock* (polvo/sistema ligante) y posteriormente se estudian los procesos de *debinding*, moldeo de piezas y sinterización. El cermet se compone de un material cerámico (carbonitruro de titanio, TiCN) y otro metálico (Acero inoxidable AISI 316L), en una composición 70-30% en volumen.

La novedad de este proyecto radica en la utilización de la técnica de Moldeo por Inyección de Polvos (PIM), para la fabricación de este tipo de materiales ya que, hasta el momento, no se ha utilizado industrialmente para fabricar cermets. Además, se utiliza un sistema ligante polimérico ecológico, sustituyendo los sistemas ligantes bicomponentes derivados del petróleo que provocan problemas para la salud y para el medio ambiente. El sistema ligante se compone, principalmente, de polietilenglicol (PEG) y acetato-butirato de celulosa (CAB).

El proceso que se ha llevado a cabo, se resume en cuatro etapas: preparación y optimización del *feedstock*, moldeo de piezas, eliminación del sistema ligante y sinterización.

El estudio de la etapa de optimización del *feedstock*, se realiza con los ensayos del método de absorción del aceite, reometría de torque y medida de la densidad para determinar la carga crítica de polvo y las posibles cargas óptimas. Mediante microscopía electrónica de barrido se observa la distribución del *feedstock*. A partir de estos estudios se seleccionan las posibles cargas óptimas, obteniéndose como resultado tres composiciones de carga.

Se realiza la etapa de *debinding* a muestras de las tres cargas seleccionadas como óptimas. El polietilenglicol, se elimina utilizando agua como disolvente. Tras la eliminación del sistema ligante soluble en agua, se realiza la eliminación térmica del CAB. Para realizar dicha eliminación, es importante optimizar el ciclo térmico para evitar deformaciones o distorsiones de las muestras que puedan provocar el desmoronamiento de los polvos. Mediante análisis térmico simultáneo (STA) se obtienen los parámetros necesarios para optimizar el ciclo térmico.

La etapa de sinterización es muy importante porque las piezas deben alcanzar un alto grado de densificación, lo que se traduce en calidad. Es preciso optimizar los parámetros de temperatura y tiempo de sinterización. Con análisis térmico diferencial (DTA) se optimiza el parámetro de la temperatura. Realizados los ciclos térmicos para la sinterización, se descarta una de las tres composiciones de carga óptimas.

Las densidades relativas alcanzadas, una vez sinterizadas las muestras, son buenas (entre un 90 y 96%). Estos resultados obtenidos son favorecedores y muy competitivos respecto a la densidad que se obtiene utilizando otros procesos pulvimetalúrgicos, con la ventaja que presenta, la técnica PIM, en lo referente a la capacidad de obtener piezas con complejidad de formas y a costes relativamente bajos.

Este estudio ha demostrado la viabilidad de fabricar piezas tipo cermet utilizando el moldeo por inyección de polvos (PIM) y un sistema ligante ecológico. Estos resultados, abren muchas posibilidades respecto a las aplicaciones en las que se pueden implementar piezas fabricadas con cermets, ya que permite la fabricación de piezas con la complejidad de formas a bajo coste en situaciones donde antes se imposibilitaba su fabricación por el alto coste del mecanizado.

ABSTRACT

The purpose of this project is to demonstrate the viability of manufacturing cermets using Powder Injection Moulding (PIM). In an exhaustive way, the feedstock (powders / binder system) is optimized and the processes of debinding, moulding parts and sintering are studied. Cermets are composed of a ceramic material (titanium carbonitride, TiCN) and metallic material (AISI 316L stainless steel), in a 70-30% percentage in volume composition.

The novelty of this project reside in using Powders Injection Moulding (PIM), for manufacturing this type of materials since, until now, it has not been used industrially to manufacture cermets. Besides, an ecological polymer binder system is used, replacing commercial bicomponent petroleum derived binder systems that cause health and environmental problems. The binder system consists, mainly, of polyethylene-glycol (PEG) and cellulose acetate-butyrate (CAB).

The process that has been carried out, is summarized in four stages: optimization and preparation of the feedstock, moulding parts, elimination of the binder system and sintering.

The study of the optimization stage of the feedstock consist in methods of oil absorption, torque rheometry and density measurements to determine the critical powder load and possible optimal loads. Scanning Electron Microscopy (SEM) shows the distribution of the feedstock. From these studies the possible optimal loads are selected, resulting in three loads compositions.

The debinding stage is performed on samples of the three loads selected as optimal. The polyethylene-glycol is removed using water as solvent. After removal of the water soluble binder system, the CAB is removed with temperature. In order to perform such elimination, it is important to optimize the thermal cycle to avoid deformations or distortions of the samples that may cause the powder to collapse. By means of Simultaneous Thermal Analysis (STA) the necessary parameters are obtained to optimize the thermal cycle.

The sintering stage is very important because the parts must reach a high grade of densification, translated into quality. The temperature and sintering time parameters must be optimized. Differential Thermal Analysis (DTA) studies are preformed to determine the temperature. Once the thermal cycles for sintering have been completed, one of the three optimal loads is discarded.

The relative densities reached by sintering the samples are good (between 90 and 96%). These results are favorable and highly competitive with respect to the density obtained using other powder metallurgical processes, with the advantages that the PIM process gives, in terms of the ability to obtain parts with complex shapes and relatively low cost.

This study has demonstrated the viability of manufacturing cermet parts using Powder Injection Moulding (PIM) and an environmentally friendly binder system. These results open up many possibilities with respect to the applications in which pieces made with cermets can be implemented, because it allows to manufacture pieces with complex of shapes at low cost in situations where before it was impossible to manufacture due to the high cost of the machining.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 TECNOLOGÍA DEL MOLDEO POR INYECCIÓN DE POLVOS	1
1.1.1. HISTORIA Y ENTORNO SOCIO-ECONÓMICO	1
1.1.2. APLICACIONES INDUSTRIALES	2
1.1.3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO Y CARACTERÍSTICAS	3
1.1.4. ETAPAS DEL PROCESO	6
1.1.4.1. MATERIAL DE PARTIDA	7
1.1.4.1.1. POLVO METÁLICO Y CERÁMICO	7
1.1.4.1.2. SISTEMA LIGANTE	8
1.1.4.2. MEZCLADO	9
1.1.4.3. INYECCIÓN	10
1.1.4.4. ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE	11
1.1.4.5. SINTERIZACIÓN	14
1.2 ACERO INOXIDABLE	17
1.2.1. ANTECEDENTES Y EVOLUCIÓN	17
1.2.2. APLICACIONES INDUSTRIALES	18
1.2.3. ELEMENTOS DE LA ALEACIÓN Y CLASIFICACIÓN	18
1.3 CERÁMICOS	22
1.3.1. ANTECEDENTES Y EVOLUCIÓN	22
1.3.2. APLICACIONES INDUSTRIALES	23
1.3.3. PROPIEDADES Y CLASIFICACIÓN	24
1.4 CERMETS	26
1.4.1. ANTECEDENTES Y EVOLUCIÓN	26
1.4.2. PROPIEDADES	27
1.4.3. APLICACIONES INDUSTRIALES	27
1.4.4. MICROESTRUCTURA	28
1.4.5. PROCESOS DE FABRICACIÓN	29
1.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30

1.1. TECNOLOGÍA DE MOLDEO POR INYECCIÓN DE POLVOS

El moldeado por inyección de polvos (PIM) es una tecnología pulvimetalúrgica que permite fabricar piezas con una gran precisión y con la forma deseada. Dentro del PIM se puede encontrar el moldeado por inyección de metales (MIM), en el que el polvo es un metal, o bien, el moldeado por inyección de cerámicos (CIM). Este proceso consiste en mezclar polvos metálicos o cerámicos con un sistema ligante o *binder*, para conformar la pieza deseada, eliminar este ligante utilizando un proceso de *debinding* y finalmente, densificar la pieza mediante sinterización.

La tecnología PIM combina las ventajas de la flexibilidad y alta productividad del moldeado por inyección de plástico y las buenas prestaciones mecánicas de la metalurgia. Las piezas adquieren una mayor densidad y menor contaminación que con respecto a las tecnologías de procesamiento clásicas. Las piezas finales que se consiguen, poseen propiedades mejoradas [1].

También ofrece una mayor variedad de diseño, ya que se puede fabricar piezas de gran complejidad sin utilizar técnicas de acabado posteriores como es el caso de la técnica del prensado de polvo y posterior sinterizado [2][3].

1.1.1 Historia y entorno socio-económico

El origen de la tecnología PIM data de los años 30 [4]. Sin embargo, a finales del siglo XX, en 1979, se comienza a emplear de forma productiva en la industria, gracias a una empresa americana (Parmatech), utilizando PIM para la fabricación de piezas para aviones (tornillo sellante) y cohetes (cámara de propulsión para motores) [2] [5].

A partir de entonces, comienzan a aparecer numerosas patentes de la composición de los sistemas ligantes y su manera de eliminación. Aparecieron muchas empresas en este momento sin licencia, solamente para poder contratar a antiguos empleados pertenecientes a las empresas que introdujeron la visión de esta tecnología [6].

Las primeras patentes del sistema ligante han expirado. El sistema de la cera polimérica, descubierto por Ray Wiech, sigue siendo el pilar de la industria. En los años 90, el uso de la cera de parafina ha ido cambiando a otras variantes tales como el polietilenglicol para poder disolver este ligante en agua caliente y eliminar la mayor parte posible durante este proceso [6].

Durante los 90, esta tecnología se convirtió en una alternativa adecuada para la fabricación de piezas. Es una tecnología que se ha expandido continuamente, sobre todo en los últimos veinte años y muy interesante en los distintos sectores [2] [4] [5].

Desde que comenzó a nivel industrial hasta ahora, el mercado de la tecnología PIM ha tenido un gran crecimiento. A finales de los años 80 se alcanzaron los 40 millones de dólares y a finales de los años 90, se produjo una gran expansión en la que se llegaron a alcanzar los 400 millones de dólares [7].

Desde el punto de vista económico, durante los últimos 20 años, se ha producido un crecimiento notable como se muestra en la Figura 1.1, en la que se muestra a la izquierda, las ventas, y a la derecha, el crecimiento del empleo desde el año 1896 hasta el 2012.

En la actualidad, la industria PIM, continua con un crecimiento de aprox. un 14% al año [5].

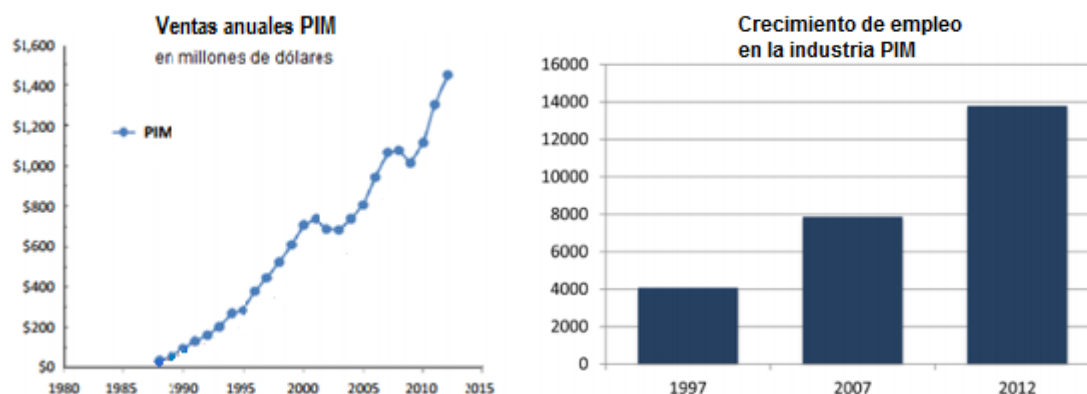


Figura 1.1. Ventas anuales de la industria PIM y crecimiento de empleo [8]

En el año 1997 el número de empresas dedicadas a la industria PIM eran de 234 con unas ventas anuales de 446 millones de dólares, y 4075 empleos. El continuo crecimiento de esta industria ha provocado que el número de compañías, en el año 2012, aumentase a 445, con unas ventas anuales de 1.450 millones de dólares y un crecimiento de empleo notable (13.800 nuevos empleos).

Las empresas que desarrollan esta tecnología se encuentran en Europa, Asia y América del Norte. La mayor parte del mercado se centra en el mercado industrial (sector automotriz y aplicaciones de consumo). Cada región domina con un mercado, en Asia, con los componentes electrónicos para teléfonos móviles, en América del Norte con piezas para armas de fuego y para el sector dental y médico y en Europa con componentes para el automóvil [8]. En la Tabla 1.1 se muestra el porcentaje de ventas anuales y el empleo.

Tabla 1.1. Ventas anuales y empleo en la industria PIM por zonas (2012)[8]

Región	Ventas anuales	Empleo
<i>Asia</i>	48%	61%
<i>Europa</i>	26%	18%
<i>América del Norte</i>	24%	19%
<i>Resto del mundo</i>	2%	2%

Según un estudio de Global Industry Analysts, se prevé que el mercado del PIM alcance los 3700 millones de dólares en el año 2017 [7].

1.1.2 Aplicaciones industriales

La tecnología del moldeo por inyección de polvos tiene un gran campo de aplicaciones desde todas las áreas de la vida como pueden ser dispositivos médicos, relojes, ortodoncias, etc. Hasta en aplicaciones del sector industrial como puede ser el de automoción, química, aeroespacial, etc.

A continuación, se citarán aplicaciones de las diferentes áreas en las que se utiliza esta tecnología.

En el sector aeroespacial se utiliza para fabricar componentes de cohetes, bombas de combustible. En cuanto al sector del automóvil se fabrican piezas importantes como los sincronizadores de la transmisión en acero inoxidable, mecanismos de la cerradura en aceros tratados térmicamente o los sensores del airbag y oxígeno del motor en aleaciones base cobre [9].

Una de las áreas principales de aplicación es la ortodoncia para hacer brackets, normalmente de acero inoxidable 316L, aunque también el moldeo por inyección de cerámicos se está utilizando cada vez más para hacer soportes translucidos [10].

También, para herramientas de corte y molienda [11]. En el área de defensa, se fabrican armas, visores, estabilizadores de misiles y proyectiles. En microelectrónica se crean microprocesadores con altas prestaciones, disipadores de calor, móviles, para ello se usan aleaciones ferríticas [9].

La tecnología PIM, también se utiliza para crear piezas que se usan en la vida cotidiana como, por ejemplo, la correa en acero inoxidable o carcasa del reloj fabricada en titanio que posee mejores propiedades que el acero inoxidable, pero es aproximadamente diez veces más caro.

También se utiliza para fabricar los tacos de las zapatillas de deporte para los equipos deportivos, llaveros, anillos, colgantes en bisutería, cortaúñas, cepillos eléctricos, monturas de gafas [9].

En la Figura 1.2 se muestra un gráfico circular con las principales áreas del PIM en el mercado global [12].

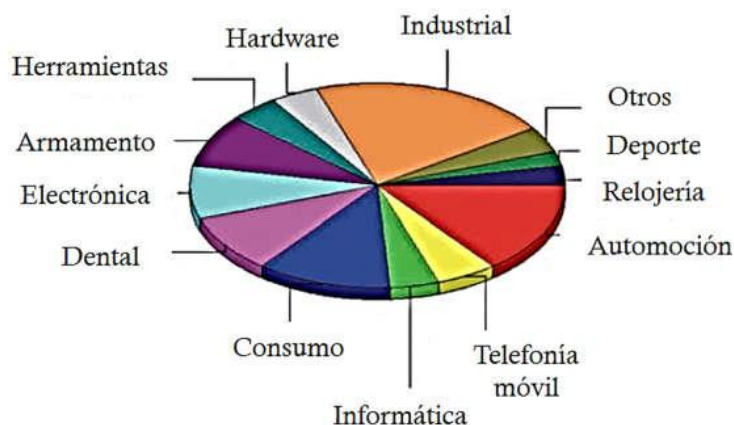


Figura 1.2. Áreas en las que se emplea el PIM [12]

1.1.3 Descripción del proceso y características

El moldeo por inyección de polvos (PIM) es un método de conformado que permite obtener piezas pequeñas con la forma deseada. El procedimiento es el siguiente:

Consiste en mezclar polvo metálico o cerámico, que es el material de partida, con un sistema ligante o binder orgánico formado por un conjunto de polímeros. Tras realizar la combinación de estos dos materiales en una mezcladora, se obtiene el *feedstock*, un producto homogéneo y, que debe tener unas características reológicas (propiedades en cuanto al comportamiento de los fluidos) aptas para poder ser inyectado posteriormente y dar la forma deseada. Las piezas resultantes, formadas por los polvos y el sistema ligante, se denominan piezas “en verde” [3].

En la siguiente etapa, es necesario eliminar el sistema ligante de la pieza en verde, ésta se conoce como *debinding*, y es la más lenta y cara de la tecnología PIM. El *binder* puede eliminarse por medio de una etapa química y/o térmica. Una vez eliminado el

ligante, se obtiene una pieza denominada en *marrón*, y se mantiene unida debido a una pequeña cantidad de ligante. Es muy frágil [3].

La sinterización es la última etapa del proceso en la que se elimina el sistema ligante restante y da a la pieza su geometría final. Durante esta etapa, la pieza se somete a temperaturas muy elevadas, próximas al punto de fusión del material. Suele durar entre 15-20 horas aproximadamente [13].

El resultado final es una pieza con unas propiedades mecánicas y de corrosión similares que otros procesos metalúrgicos como son la forja o la colada [3]. El proceso conlleva a una alta densidad de la pieza sinterizada que oscila entre el 95 y 99% [2] [7].

En la Figura 1.3 se muestra una gráfica que relaciona el volumen anual de producción de piezas pequeñas con la complejidad geométrica [9].

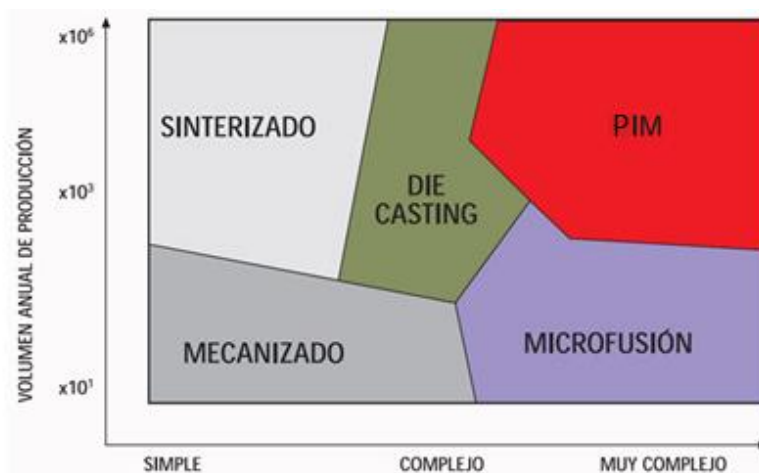


Figura 1.3. Gráfica que relaciona el volumen anual de producción (en unidades) con respecto a la complejidad de fabricación [9]

Con el moldeo por inyección de polvos se obtienen una serie de ventajas con respecto a otros procesos metalúrgicos, ya que se consiguen piezas con una alta precisión y con formas complejas. Las principales ventajas son las siguientes:

- **Propiedades finales mejoradas:** se consigue una densificación uniforme entre el 95% y 99% [2], alcanzando las propiedades de un material que ha sido forjado. Las propiedades mecánicas tales como la resistencia al desgaste, corrosión y propiedades magnéticas se mejoran, en comparación con otros procesos pulvimetalúrgicos tradicionales [9].
- **Geometría:** se pueden obtener todo tipo de formas complejas como por ejemplo ranuras, roscas, superficies curvas, sin necesidad de tener que utilizar otras técnicas como puede ser el mecanizado. Este proceso cobra mayor importancia en el momento que hay que realizar mecanizado de materiales duros y frágiles ya que es muy costoso poder realizarlo o, incluso no se puede [3].

En la Figura 1.4 se muestran, a modo de ejemplo, piezas obtenidas por MIM para observar la complejidad de la forma de las piezas.



Figura 1.4. Piezas obtenidas por el proceso MIM (Empresa GC industrial sourcing)

- **Bajos costes en la producción:** la Figura 1.5 muestra el coste relativo de fabricación en función de la complejidad geométrica de las piezas y del tipo de técnica utilizada. Se puede observar que, a grandes volúmenes de producción, es rentable, ya que es un proceso automatizable y el coste se amortiza de manera rápida. Las piezas obtenidas tienen un alto valor añadido, el material puede ser reutilizado por lo que no hay pérdidas de material y tampoco hay que realizar ninguna otra operación de acabado [2], [9].



Figura 1.5. Coste relativo de fabricación en función de la complejidad geométrica de la pieza [9]

Se observa que el proceso PIM, es un proceso más rentable con respecto a otras técnicas como son el mecanizado o el moldeo por colada para piezas con una complejidad muy elevada debido a que no es necesario realizar operaciones de acabado tras la sinterización de la pieza. Las ventajas de utilizar la tecnología PIM son:

- **Tolerancias estrechas:** se obtienen unas tolerancias de $\pm 0.3\%$ sin tener que realizar un mecanizado posterior [2].
- **Acabado superficial:** esta técnica ofrece un excelente acabado superficial, por lo que no es necesario una operación secundaria [14]. Los acabados superficiales medios que se obtienen son de $1\ \mu\text{m}$ [2].
- **Aplicabilidad en materiales:** se pueden aplicar a una gran variedad de materiales metálicos y cerámicos [2] como pueden ser aceros inoxidables [4]:
 - Austeníticos (AISI 316L). Son los más usados.
 - Ferríticos (13 Cr)
 - Endurecibles por precipitación (17-4 PH)
 - Resistentes al desgaste.

Además de los materiales metálicos, también pueden utilizarse otros tipos como pueden ser superaleaciones o materiales cerámicos.

Como todo proceso, también tiene sus inconvenientes en ciertas ocasiones:

- **Desembolso inicial:** cuanto mayor sea el nivel de automatización, mayor será la inversión que se tendrá que realizar [2]. Por ello es necesario producir un gran número de piezas.
- **Tamaño de las piezas:** no hay limitación de tamaño, pero las piezas que normalmente se fabrican son de tamaño pequeño. Son las más rentables de producir en cuanto a términos de coste.
- **Peso:** es un factor importante, las piezas pequeñas que se producen deben tener un peso que oscile entre los 0,05 g y los 150 g tal y como se refleja en la Tabla 1.2 [15][16]. Cuanto mayor es el peso, se requiere mayor cantidad de polvos metálicos y el proceso PIM trabaja con polvos muy finos que, en consecuencia, encarece el precio.
- **Espesor:** también es otro factor muy importante debido a que en ningún punto de la pieza puede superar el espesor máximo de 25 mm porque se pueden producir dificultades en el proceso de eliminación del sistema ligante, ya que se necesitan desarrollar ciclos térmicos lentos y puede provocar la aparición de defectos [17].

En la Tabla 1.2, se recogen las características principales para poder fabricar piezas mediante PIM [16].

Tabla 1.2. Características principales para el uso de MIM [16]

Característica	Valor típico	Valor máximo	Valor mínimo
Espesor de la pared [mm]	3-9	25	0.3
Dimensión [mm]	-	150	0.2
Peso [g]	5-20	120	0.05
Rugosidad superficial [μm]	8	4	20
Tolerancia [%]	0,5	0.3	-
Radio [mm]	0.3	-	0.1
Densidad [%]	98.5	100	97
Complejidad geométrica	Media/Alta	Muy Alta	-
Serie anual	300000	Millones	5000

1.1.4 Etapas del proceso

La tecnología del moldeo por inyección de polvos consta de las siguientes etapas: selección del polvo y del sistema ligante, mezcla, moldeo por inyección, eliminación del sistema ligante o *debinding* y por último, la sinterización. En la Figura 1.6 se muestran todas las etapas del proceso MIM. Es necesario optimizar cada etapa para desarrollar con éxito todo el proceso y obtener piezas de buena calidad.



Figura 1.6. Etapas del proceso PIM

A continuación, se explica con detalle todas las etapas del proceso.

1.1.4.1 Materiales de partida

La elección de los materiales de partida es muy importante, tanto el polvo metálico y cerámico como el sistema ligante, ya que, posteriormente influirá en el comportamiento del *feedstock*. Otro parámetro a tener en cuenta es el procedimiento, pero ya se explicará más adelante.

1.1.4.1.1 Polvo metal-cerámico

Para obtener los metales en forma de polvo se utiliza la aleación mecánica o la atomización en agua o gas (métodos físicos), o la reducción de óxidos, electrólisis o descomposición térmica de carbonilos (métodos químicos o electroquímicos). Para obtener los materiales cerámicos en forma de polvo se utiliza la síntesis inorgánica o la molienda mecánica de alta energía o mecano-síntesis [18]. Mediante esta técnica, se pueden inyectar casi cualquier tipo de polvos, pero deben de cumplir algunos requisitos que se enumeran a continuación.

- El tamaño de la partícula debe ser pequeño, normalmente debe estar en un rango de entre 0,5-20 μm , ya que los polvos finos sinterizan con mayor facilidad que los polvos más gruesos [4], [19].
- Las partículas deben ser esféricas ya que se favorece la fluidez de la mezcla, pero también tienen un inconveniente, en la etapa de *debinding* es más complicado mantener la forma de la probeta tras la eliminación del sistema ligante y tienen menor resistencia [19].
- El polvo no se debe aglomerar [4].
- La distribución del tamaño de la partícula debe ser ancha para obtener un mayor empaquetamiento. La dificultad de este tipo de partículas se da a la hora de eliminar el ligante, que es más lenta [4].
- Debe haber suficiente fricción entre las partículas para que no se produzca distorsión tras eliminarse el sistema ligante [4].
- No debe haber poros en las partículas, y la superficie ha de estar limpia para que se obtenga una buena interacción con el sistema ligante [4].
- Deben tener un bajo riesgo de toxicidad y explosión [4].
- El coste de los polvos debe ser asequible [4].

1.1.4.1.2 Sistema ligante

El sistema ligante es muy importante ya que es el responsable de aportar la fluidez necesaria a la mezcla para poder ser inyectado al molde, manteniendo su homogeneidad. Por otro lado, debe mantener la forma de la pieza hasta el proceso de *debinding* [20].

Los termoplásticos son los polímeros que más se utilizan. Tienen la ventaja de que pueden volver a utilizarse ya que, se funden al aumentar la temperatura, y solidifican al enfriarse, de este modo se minimiza la pérdida de material [21].

En el momento que se requiere una gran resistencia en *verde* de la pieza, se ha de utilizar un polímero termoestable. El inconveniente de este material es que no puede reutilizarse, ya que, cuando se mezclan los agentes de curado y los materiales de relleno y se inicia la reacción de entrecruzado al elevar la temperatura, el proceso es irreversible [22].

Actualmente, los sistemas ligantes que más se utilizan en la industria PIM son las ceras poliméricas o el polipropileno. Normalmente, están formados por más de un componente (multicomponentes) y es necesario realizar la etapa de eliminación térmica de manera gradual o realizar más etapas, utilizando disolventes orgánicos como son el hexano y el heptano, catalogados como productos cancerígenos y que implican un gran riesgo respecto a la salud ocupacional.

La novedad en el estudio que se desarrolla en este Trabajo Fin de Grado es, precisamente, la introducción de un sistema ligante ecológico que permita el uso del agua como disolvente en la etapa de eliminación del ligante. De esta forma se sustituye a los disolventes orgánicos que se utilizan actualmente y que son dañinos para la salud, ya que en algunos casos se utilizan productos cancerígenos. Además, se utiliza un polímero que no es derivado del petróleo.

Las características que debe tener un sistema ligante son las siguientes [20], [23]:

- **Interacción con el polvo:** las características principales son:
 - Buena mojabilidad, por ello conlleva un ángulo de contacto bajo.
 - El sistema ligante no debe reaccionar con el polvo, es decir, debe ser químicamente inerte, para ello se utilizan agentes surfactantes para mejorar la interacción entre el polvo y el ligante, lo que provoca que disminuya la viscosidad.
 - Debe tener una buena adhesión con el polvo. En las etapas de mezclado e inyección, como se trabaja a temperaturas superiores a las de fusión, es preciso que el material no llegue a degradarse.
 - Atracción capilar.
- **Propiedades de flujo:** una característica primordial del sistema ligante es que tenga buenas propiedades de flujo, por lo que:
 - La viscosidad a la temperatura de moldeo sea baja.
 - La viscosidad debe variar de manera rápida cuando se produce el enfriamiento y adquirir rigidez y resistencia para mantener la forma tras realizar el moldeo.
 - La temperatura debe tener una baja influencia en la viscosidad durante la etapa de moldeo.

- **Facilidad de procesamiento:** el sistema ligante debe presentar las siguientes características durante el proceso de elaboración de la pieza:
 - Reutilizables, reciclables y amigables con el medio ambiente.
 - Coste bajo y la disponibilidad en el mercado debe ser alta.
 - Alta resistencia, conductividad térmica, rigidez.
 - Bajo coeficiente de expansión térmica.
 - No deben reaccionar con el medio por lo que si se almacenan tienen una vida larga.
 - Durante las etapas de mezclado e inyección, la temperatura de degradación de los materiales debe ser superior que con las que se trabaja.
- **Facilidad en su eliminación:** tras haber terminado la etapa de inyección y moldeo, se debe eliminar el sistema ligante de la pieza en la etapa de *debinding* y, posteriormente, realizar la sinterización. Para ello, el ligante debe eliminarse fácilmente. Se suelen utilizar multicomponentes para realizar la eliminación de manera gradual. Por último, los productos de descomposición no deben ser corrosivos ni tóxicos [24].

El sistema ligante que se tiene en el *feedstock*, varía entre un 15-50% dependiendo, tanto de las características del polvo como del tipo de sistema ligante. La carga óptima de polvo suele estar entre un 2-5% por debajo de la carga crítica obtenida [4].

1.1.4.2 Mezclado

Tras haber realizado la elección de los polvos y del sistema ligante, se comienza con la producción del *feedstock*, mezclándose los polvos junto con el sistema ligante y, si es necesario, aditivos. Es un proceso muy importante, ya que, tras realizar el mezclado, no se puede corregir en las siguientes etapas [25]. Para ello, el *feedstock* debe ser homogéneo ya que minimiza la segregación durante la etapa de moldeo [7] y así se evita la formación de poros y/o grietas.

La relación entre el polvo y el sistema ligante debe ser óptima para que el *feedstock* que se ha obtenido sea el correcto. Para alcanzar la calidad de la mezcla, se deben optimizar varios parámetros de la mezcla como son la temperatura de la mezcla, el tiempo, la composición del ligante, la manera de adicionarlo, la carga del polvo y la velocidad de cizalla.

Es muy importante obtener la carga óptima de polvo, para que el sistema ligante pueda rellenar todos los huecos que hay entre las partículas y que el *feedstock* posea una viscosidad relativamente baja para poder ser inyectado y moldeado fácilmente [4], [25].

Tras la eliminación del ligante, la pieza en *marrón* debe mantener su forma. La manera de realizar la mezcla se puede hacer mediante un reómetro de torque, mezcladora de doble pala, extrusora de simple o doble husillo [3].

Más adelante, en el capítulo 4, se hablará más en detalle sobre la etapa de optimización del *feedstock* dada su importancia.

1.1.4.3 Inyección

Los equipos a emplear en el proceso de moldeo por inyección de polvos, normalmente son los mismos que se utilizan en el proceso de inyección de polímeros. La diferencia es que algunas características cambian como [26]:

- Los materiales de los componentes empleados deben ser resistentes al desgaste y deben tener recubrimientos para evitar dicho desgaste.
- La geometría del tornillo es diferente, en la Figura 1.7 se muestran los tornillos utilizados para la inyección de polímeros y de metales.
- El control de la inyección y el proceso de extrusión es más exhaustivo.

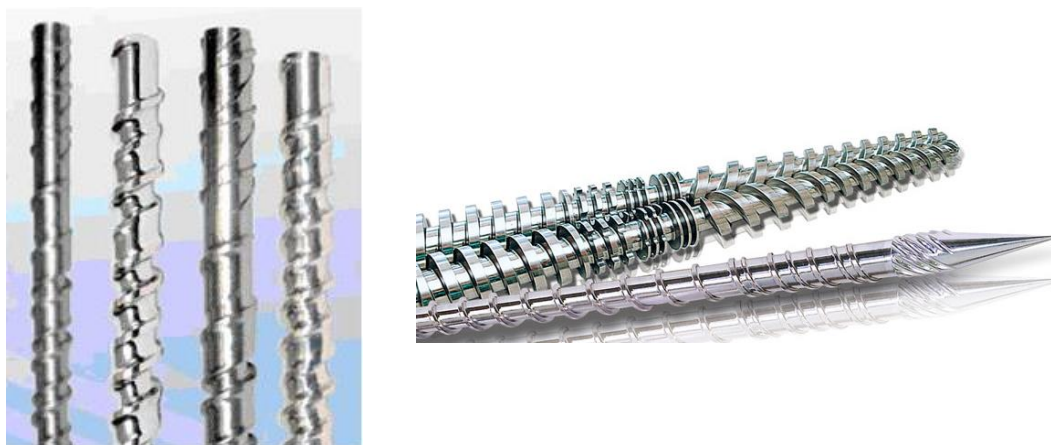


Figura 1.7. Husillo para la inyección de polímeros (izquierda), e inyección de metales (derecha)

Todas estas características citadas dependen de la materia prima que se vaya a utilizar.

En la Figura 1.8 se observan las partes de una máquina inyectora.

En el proceso de inyección, lo primero es alimentar la máquina con el *feedstock*. Éste debe estar triturado y convertido en pellets. Los pellets se depositan en la tolva y, una vez en el interior, el material adquiere fluidez gracias a la temperatura en el barril, el husillo inyecta el material, obligándolo a pasar por la boquilla hacia el molde, con una presión de inyección determinada.

Una vez inyectado el material, el tornillo se mueve hacia adelante aplicando una presión para evitar que la pieza sufra una contracción durante el enfriamiento. Esta presión suele ser menor que la de inyección [27].

El siguiente paso, es hacer girar el tornillo para que el pellet circule desde la tolva hasta la boquilla cerrada, y se almacene provocando una presión contra el tornillo y haciéndolo retroceder hasta que haya suficiente material para inyectar. Por último, se abre el molde y se extrae la pieza de la cavidad [27].

La máquina consta de tres partes importantes:

- Unidad de inyección: formado por el cilindro de plastificación junto con los calentadores y el husillo, se encarga de fundir, mezclar e inyectar el material [28].
- Unidad de cierre: sistema hidráulico, cuya fuerza de cierre debe ser mayor que la ejercida por el material fundido al ser inyectado. El material se escapará del molde si la fuerza de cierre es insuficiente, y se producirán defectos en la pieza [28].

- Molde: en esta parte se producen las formas de las piezas. Formado por un plato fijo y un plato móvil. En el molde hay que tener en cuenta que se producirán contracciones por lo que es necesario realizar un buen diseño. Las partes de un molde son la cavidad, los canales, los canales de enfriamiento y las barras expulsoras para expulsar la pieza de la cavidad [28].

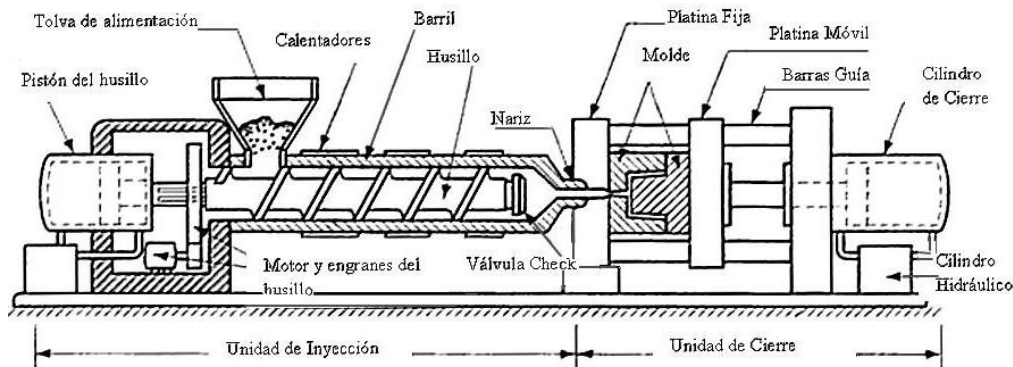


Figura 1.8. Partes de una maquina inyectora (tecnología de plásticos)

La inyección puede producirse a alta o baja presión. La baja presión se encuentra por debajo de 60 MPa. La ventaja es que los costes de inversión para los equipos y herramientas son menores, pero el empaquetamiento del polvo es menor, se producen defectos al utilizar una presión posterior antes de realizar la extracción del molde, y el sistema ligante debe presentar una baja viscosidad para poder ser inyectado. El volumen de producción es menor [3].

Un método que puede utilizarse para reducir el coste unitario de la pieza, es utilizar un molde con múltiples cavidades para producir varias piezas a la vez en cada inyección. Esto es relevante cuando se necesitan grandes cantidades de piezas [26].

1.1.4.4 Eliminación del sistema ligante

La eliminación del sistema ligante de la pieza en *verde* es un paso muy importante del proceso, en el que se requiere un control más cuidadoso. El objetivo principal es la eliminación casi total del ligante en un periodo de tiempo corto y que, tras su eliminación, se mantenga la forma de la pieza [26].

Tras la eliminación del sistema ligante se obtiene la denominada pieza en *marrón*. La forma de la pieza se mantiene debido al ligante restante en la pieza que, posteriormente se eliminará en el proceso de sinterización, o bien, si se ha eliminado todo el ligante en la etapa de *debinding*, se produce una reordenación de las partículas y aparecen unas fuerzas de interacción débiles, denominadas capilares, que las mantienen juntas. Cuanto menor sea el tamaño de la partícula, las fuerzas serán mayores y en el caso de partículas irregulares se mantendrá de manera más favorable [29].

Una incompleta o mala eliminación, puede producir defectos en la pieza como distorsiones y/o grietas. También se producen residuos de carbono que provoca la degradación de las propiedades mecánicas, térmicas, etc. de los materiales [30].

Para eliminar el sistema ligante de la pieza existen diferentes métodos (térmicos, químicos o ambos) que se resumen a continuación.

- **Eliminación con disolvente:**

Este método radica en meter la pieza en un fluido que disuelve uno o más materiales del sistema ligante, manteniendo el resto íntegros. Normalmente se combina con otras técnicas. Como resultado, en el componente, se crea una red de poros interconectada, y tras la eliminación del disolvente se eliminan los componentes insolubles mediante eliminación térmica. La red de poros está abierta al exterior y permiten que el ligante no eliminado en el primer proceso se degrade térmicamente de una forma más rápida y evita la formación de defectos [30].

En ocasiones, el uso de disolventes, conduce a una mayor peligrosidad debido a que éstos pueden ser sustancias tóxicas, inflamables o perjudiciales para el medio ambiente [30]. Con algunos polímeros se puede usar agua como disolvente como, por ejemplo, con el polietilenglicol.

Por ello, en este Trabajo Fin de Grado, se va a realizar el estudio con un polímero soluble en agua. Así, la novedad de este estudio es la utilización de un sistema ligante que se puede denominar “ecológico” por dos motivos: (1) porque permita la eliminación de uno de los polímeros del sistema ligante, utilizando agua como disolvente, y (2) porque se van a utilizar polímeros no derivados del petróleo.

En este proceso de eliminación primaria se explican las principales técnicas:

- **Extracción por inmersión:** se sumerge la pieza en un fluido que disuelve uno o más componentes del sistema ligante, manteniendo el resto íntegros. Es necesario secar la pieza [30], [31].
- **Extracción supercrítica:** un fluido a alta presión y a una temperatura superior al punto crítico se encarga de disolver uno o más materiales del sistema ligante. Es necesario un control exacto de la presión y la temperatura. En los sistemas ligantes que contienen ceras se utiliza este sistema [32].

En la Figura 1.9 se muestra el proceso de eliminación del sistema ligante sumergido en un fluido.

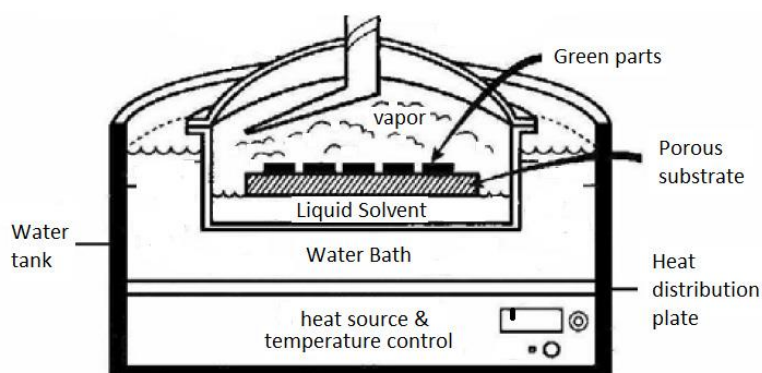


Figura 1.9. Proceso de eliminación del sistema ligante sumergido en fluido [33]

Tras la primera etapa de eliminación, el resto de ligante se elimina por degradación térmica, que se explica a continuación.

- **Eliminación térmica:**

El proceso de eliminación del sistema ligante se lleva a cabo a través de la acción del calor. El sistema ligante se elimina por degradación térmica. Una de las propiedades mecánicas de la pieza, como es la resistencia, disminuye, ya que las piezas solamente están formadas por el polvo cuyas uniones son débiles enlaces de difusión por lo que en las piezas se produce una alta fragilidad [34].

Esta etapa se debe producir de manera muy lenta para que se produzca la eliminación completa del polímero y, también impedir que los gases de degradación produzcan defectos en las piezas. Al usar ligantes multicomponentes, la eliminación del sistema ligante se realiza de forma gradual [33].

Este tiempo está influenciado por el tipo de polímero que se utiliza. Se debe tener en cuenta también la atmósfera a la cual se realizará el *debinding* ya que influye en la velocidad de separación del ligante y otras características tales como la densidad, cantidad de oxígeno [33].

Si la eliminación se produce en atmósfera de aire, las reacciones se producen a través de las redes de poros interconectados que han sido dejados por el ligante eliminado, por ellos, se reanuda la salida del polímero que queda en el interior [4].

El *debinding* térmico, si no se controla adecuadamente, puede ser un proceso ineficiente que puede provocar defectos en la pieza. Por otro lado, un aumento de temperatura demasiado rápido, puede producir un aumento excesivo de la presión en el núcleo de la pieza, lo que conlleva a defectos. Por este motivo, para reducir el riesgo de defectos, se utilizan calentamientos lentos, lo que da lugar a largos tiempos de *debinding* (entre 10 y 60 h).

En la Figura 1.10 se muestra el proceso de eliminación del ligante por degradación térmica a través de los canales de poros.

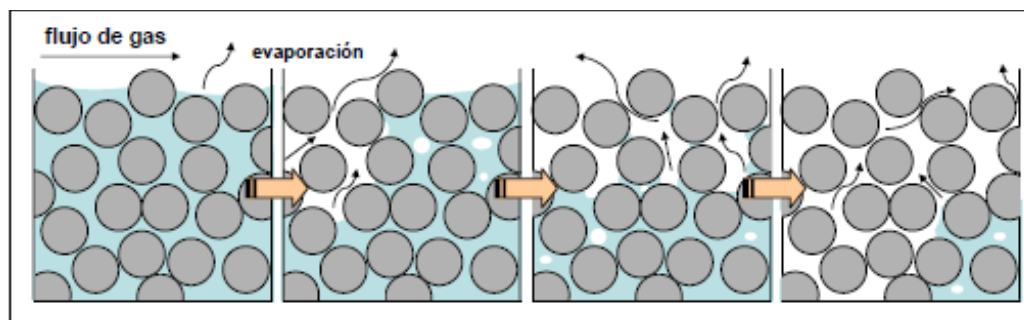


Figura 1.10. Proceso de eliminación del ligante por degradación térmica [35]

Por el momento el *debinding* térmico se sigue utilizando más con respecto al *debinding* con disolvente debido a que es más simple, seguro y más respetuoso con el medio ambiente [34].

Normalmente, suelen utilizarse bombas de vacío, que colaboran en evacuar el gas que se genera.

La extracción por capilaridad o *wicking* es un proceso que muestra una alta velocidad inicial de eliminación. Los materiales son calentados y están en contacto con un polvo de tamaño muy fino o sobre un sustrato permeable que, por capilaridad, absorbe los materiales del sistema ligante fundidos [36].

- **Eliminación catalítica:**

Se despolimeriza el ligante de la pieza y se eliminan los monómeros mediante una atmósfera enriquecida con un agente catalítico. Tiene la ventaja de ser un proceso rápido (entre unas 4 y 6 horas) y presentar una extraordinaria retención de forma. El inconveniente de este proceso reside en que el agente catalítico suele ser un ácido gaseoso peligroso para la salud y para el medio ambiente y por ello, deben ser tratados adecuadamente [30][37]. En la Figura 1.11 se muestra un esquema del horno que se utiliza para la eliminación catalítica.

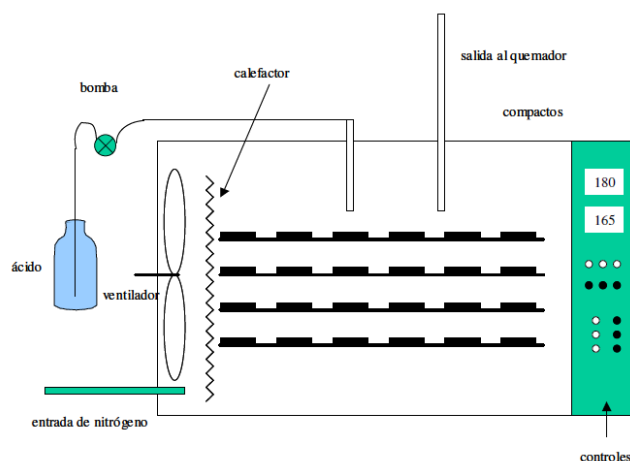


Figura 1.11. Esquema del horno utilizado en la eliminación catalítica [4]

1.1.4.5 Sinterización

Es la última etapa del proceso de moldeo por inyección de polvos, es un proceso importante ya que las piezas obtenidas alcanzan un alto grado de densificación. Dos parámetros muy importantes en este proceso son la densidad y la contracción de la pieza. En la Figura 1.12 se observan piezas sinterizadas fabricadas para la cerradura de una puerta.

Según la norma ISO 3252:1999 [38], la sinterización es “*tratamiento térmico de un polvo o compacto a temperatura inferior a la de fusión del principal constituyente, con el propósito de aumentar su resistencia a través de la unión de las partículas*”.

Según F. Thümmeler [39] “*es un proceso de transporte de masa térmicamente activado que conduce al reforzamiento entre las partículas y/o el cambio de la porosidad y su geometría, acompañada de una reducción de la energía libre. En el proceso puede tener lugar una fase líquida*”.



Figura 1.12. Piezas sinterizadas (Zhejiang Xinhe Powder Metallurgy Co., Ltd.)

La sinterización se puede clasificar en dos tipos: en estado sólido y en estado líquido. En el primer caso, la unión entre partículas y densificación se produce mediante difusión atómica. Por otro lado, hay materiales (la mayoría de los policristalinos) que no logran alcanzar el grado de densificación o la microestructura que se requiere con la sinterización sólida. La sinterización en fase líquida facilita el transporte de masa a menores temperaturas, también se mejora el reordenamiento de las partículas sólidas utilizando, en un bajo porcentaje, aditivos para formar la fase líquida que favorezca la sinterización [40].

A continuación, se explicarán, los dos tipos de sinterización.

- **Sinterización en estado sólido**

La sinterización se realiza a temperaturas en el rango del 70% al 90% del punto de fusión del polvo metálico o cerámico. La temperatura dentro del horno son lo suficientemente altas para iniciar el proceso de recristalización de las partículas de los polvos y favorecer el transporte de masa, pero lo suficientemente baja para que las partículas no fundan [25].

Los principales factores que contribuyen en el proceso de sinterización son [40]:

- (1) con respecto al material (forma y tamaño de las partículas, distribución del tamaño, pureza, etc.)
- (2) con respecto al proceso de sinterización (temperatura, tiempo, atmósfera, presión y tamaño de la partícula).

Los cambios que se producen durante la sinterización son los siguientes [41]:

1. Disminución de la energía interna del conjunto de partículas inicial.
2. Disminuye la porosidad inicial.
3. Se produce el crecimiento del grano, con la posibilidad de recristalización.
4. Cristalización o vitrificación parcial.
5. Difusión en cualquier estado de la materia.
6. Cambio de fase.
7. Varían las propiedades físicas.

Hay tres etapas que se pueden distinguir durante el proceso de sinterización [41]:

- Primera etapa: en la etapa inicial se empieza a producir la unión entre las partículas, formándose cuellos. No hay un crecimiento de los granos considerable. El radio de los cuellos aumenta, la rugosidad de la superficie es menor. En esta etapa, el grado de densificación que hay es bajo (65%).
- Segunda etapa: es la etapa intermedia donde se aprecia un crecimiento del grano. Los cuellos siguen creciendo. Este estado es característico debido a la presencia de canales interconectados de poros. En esta etapa se puede alcanzar una densidad de un 90%.
- Tercera etapa: es la etapa final en la que los poros consiguen una forma esférica. Se produce un gran crecimiento de los granos, pero debe ser controlado para poder alcanzar la máxima eliminación de la porosidad.

- **Sinterización en fase líquida**

Se denomina de esta manera debido a que, uno de los dos componentes de la aleación se funde y forma una fase líquida. La velocidad de transporte de masa aumenta y, por consiguiente, se produce una densificación más veloz. Se consiguen densidades más altas y se obtiene una aleación más homogénea. Tiene una serie de limitaciones, por ejemplo, se forma porosidad secundaria y hay que controlar la cantidad de fase líquida, sin perder estabilidad dimensional y mejorando la densificación [42],[43].

El tiempo de la sinterización puede variar, dependiendo de dos factores como pueden ser el tamaño de la pieza y el material que se utiliza.

En la Figura 1.13 se muestran los principales factores de la sinterización.

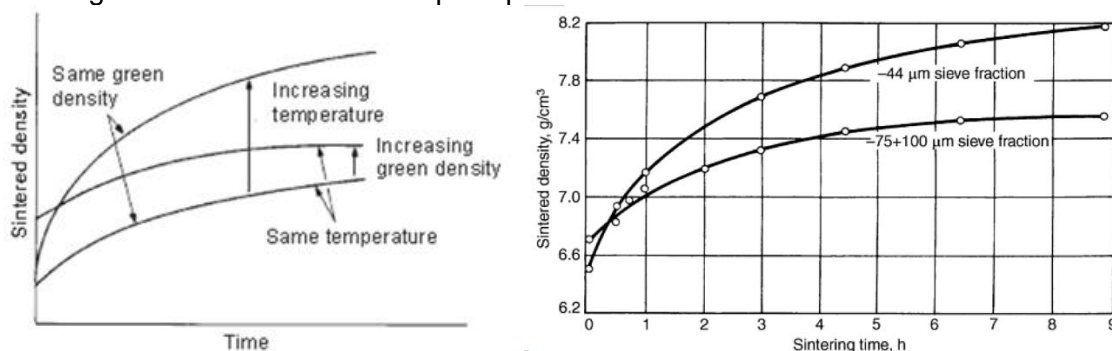


Figura 1.13. Principales factores de la sinterización [40]

El efecto de la temperatura es muy importante ya que una pieza con la misma densidad en verde alcanza mayor densidad de sinterización cuando se produce un mayor incremento de la temperatura. Lo mismo ocurre con la densidad en verde, cuanto mayor sea, a la misma temperatura, mayor será la densidad sinterizada.

También influye el tamaño de la partícula como se puede observar en la imagen de la derecha.

El efecto que también hay que controlar durante la sinterización es la contracción de la pieza. En la Figura 1.14 se muestra la misma pieza antes y después del proceso de sinterizado.

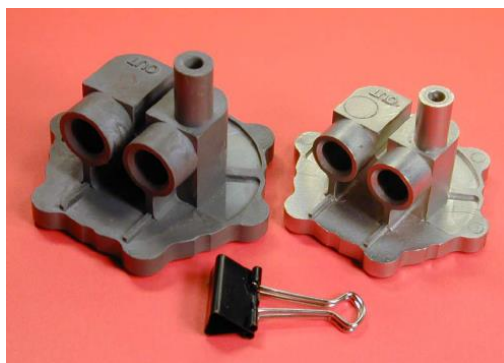


Figura 1.14. Pieza en marrón (izquierda) y pieza sinterizada (derecha) [40]

1.2 ACERO INOXIDABLE

Según la norma UNE 36004:1989, el acero inoxidable puede definirse como [44]: *“Material en el que el hierro es predominante y cuyo contenido en carbono es generalmente, inferior al 2%, conteniendo, además, otros elementos en diversas proporciones. Aunque un limitado número de aceros puede tener contenidos en carbono superiores al 2%, este es el límite habitual que separa el acero de la fundición”*.

Un acero inoxidable es una aleación cuyo componente principal es el hierro y cuyo contenido de cromo debe ser superior al 10.5%. En esta aleación se incluyen elementos, a parte del hierro y el cromo, como carbono, níquel, manganeso, molibdeno, titanio o silicio. La adición de estos elementos aporta diferentes características frente a la corrosión, como por ejemplo la resistencia a la corrosión a temperaturas altas. El cromo se combina con el oxígeno y se crea, sobre la superficie, una capa protectora de óxido de cromo. Esta capa es inerte y se reconstruye en el momento que se daña, si el ambiente es bastante oxidante y se mantiene una protección constante del acero [45].

1.2.1 Antecedentes y evolución

El descubrimiento de los aceros inoxidables data del siglo XIX. En esas fechas se conocía que el hierro aleado con algunos metales, como era el caso del cromo o níquel, tenía mejores propiedades frente a la oxidación que el hierro convencional [46].

En el año 1865 ya se fabricaban aceros entre un 25-35% en peso de níquel. Esta fabricación era muy limitada, pero resistían muy bien a la humedad. En el año 1872, Woods y Clark realizaron un estudio añadiendo un 5% de cromo, al acero y se observó que tenía una mayor resistencia a la corrosión que el hierro convencional de la época [46].

Más tarde, en el año 1892, Hadfield, realizó un estudio de las propiedades de algunos aceros aleados con cromo y reflejó en sus estudios que la adición de este elemento mejoraba notoriamente la resistencia a la corrosión del material [46].

Entre los años 1904 y 1910, en Francia, se realizaron estudios de los aceros aleados incluyendo el cromo y el níquel. Guillet y Portevin, después de realizar estos estudios, definieron la microestructura y los tratamientos de muchos de estos aceros. Los aceros que se fabricaban eran muy similares a los que se usan en la actualidad, pero no se prestó atención a la inoxidableidad [46].

En Alemania y en Inglaterra, de manera independiente y casi simultánea, se desarrolló, en el inicio de la I Guerra Mundial, el acero inoxidable. Harry Brearly, metalúrgico inglés, realizaba investigaciones para proteger los cilindros de los cañones, mejorando las aleaciones de las que estaban hechos. Se determinó que, agregando cromo a los aceros con bajo contenido en carbono, se obtenían aceros resistentes a la oxidación [46].

En el año 1912, en Alemania, los investigadores Benno Strauss y Eduard Maurer patentaron dos grupos de aceros inoxidables cromo-níquel, con un bajo contenido en carbono. La denominación de uno de estos (18-8) ha sido usada en numerosas aplicaciones. Los países combatientes mantuvieron en secreto las propiedades y composiciones de los aceros inoxidables durante la I Guerra Mundial. A partir de las escasas aleaciones experimentales que existían en 1920, y de un acotado número de categorías comercialmente disponible en el año 1930, el crecimiento de la familia de los aceros inoxidables ha sido impresionante [46].

1.2.2 Aplicaciones industriales

El acero inoxidable tiene multitud de aplicaciones. En la Figura 1.15 se muestra un gráfico con las aplicaciones industriales y artículos de consumo que utilizan este material.

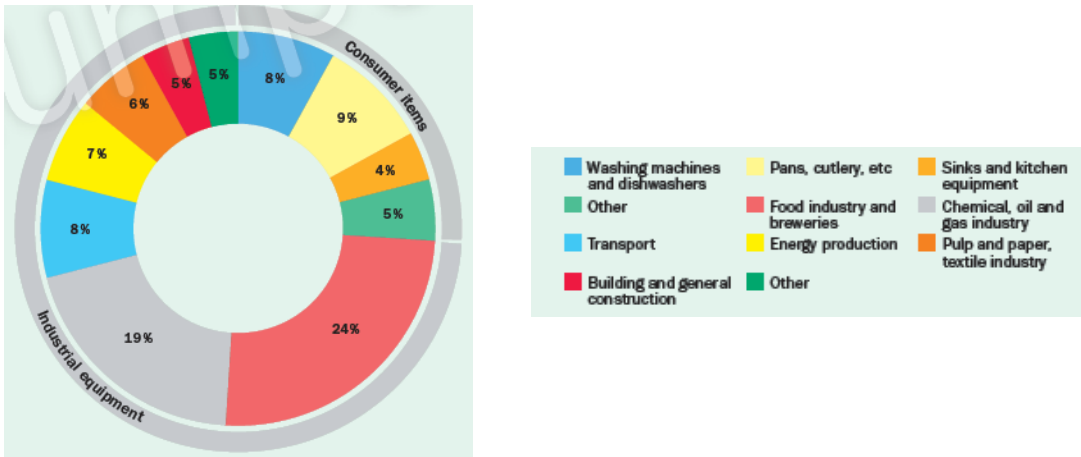


Figura 1.15. Aplicaciones en las que se utiliza el acero inoxidable [47]

En el sector industrial, el 24% de las aplicaciones pertenece a la industria de alimentos y cervecera. El 19% a la industria de química, aceite y gas. El 8% al sector del transporte. El 7% a la producción de energía, el 6% a la industria del papel y textil, el 5% a la construcción y el otro 5% a otras aplicaciones.

En artículos de consumo, el 9% pertenece a cacerolas y cubertería, el 8% a lavadoras y lavavajillas, el 5% a otras aplicaciones y el 4% a fregaderos y equipos de cocina.

En la Tabla 1.3 se muestran las estadísticas de la producción del acero inoxidable en el año 2016 (unidades expresadas en toneladas).

Tabla 1.3. Producción del acero inoxidable por región del mundo [48]

Región	Cuatrimestre 1	Cuatrimestre 2	Cuatrimestre 3	Total
Oeste Europa/África	1955	2047	1761	5762
Centro y este Europa	65	61	63	189
América	642	722	815	2178
Asia Oeste	2395	2447	2531	7372
China	5213	6551	6319	18083
Mundo	10270	11827	11488	33585

1.2.3 Elementos de la aleación y clasificación

El acero inoxidable ofrece una gran resistencia a la corrosión, ya que contiene un porcentaje de cromo de un 10.5% y está protegido por una capa de óxido de cromo que es pasiva, y se origina en la superficie en el momento que está en contacto con el aire. Tienen buenas propiedades mecánicas a temperatura ambiente (buena ductilidad, elasticidad, dureza y resistencia al desgaste). En general, tiene una buena relación entre la resistencia mecánica y el peso. Posee propiedades higiénicas, útiles para sectores como el de la alimentación y farmacéutica que precisan gran higiene. Existen diferentes acabados superficiales. Posee mejor resistencia al fuego que con respecto a otros

materiales. Posee resistencia a baja y alta temperatura. Es un material respetuoso con el medio ambiente y reciclables, posee una vida útil larga [49].

Dependiendo de los componentes que tenga el acero producirá diferentes efectos.

Cromo: Su contenido debe ser superior al 10.5%. Es el elemento que proporciona la resistencia a la corrosión del acero, ya que es imprescindible para formar la capa pasivada de óxido de cromo. Esta película se puede romper en medios que sean agresivos. Aumentando el contenido de cromo, se incrementa la estabilidad de la capa pasivada, pero tiene el inconveniente de que, si hay un exceso de contenido en cromo, las propiedades mecánicas se ven afectadas. Por ello es conveniente incrementar el contenido de otros elementos para aumentar la resistencia a la corrosión [50].

Níquel: Este elemento se encarga de promover y estabilizar la microestructura austenítica. Al añadirlo, incrementa la resistencia a la corrosión en medios ácidos. En el momento que el contenido de níquel es superior al 8% produce una disminución de la resistencia a soluciones concentradas de cloruros (SCC), y esta resistencia aumenta en el momento que la cantidad de níquel es de 30%. Su presencia cambia la microestructura y se obtienen aceros con mejores propiedades como la ductilidad, resistencia mecánica en caliente y soldabilidad. En el grupo martensítico, la adición de níquel y combinado con un bajo contenido en carbono, mejora la soldabilidad [47], [50].

Manganeso: Se utiliza para mejorar la ductilidad en caliente. A bajas temperaturas, es un estabilizador de la austenita, pero a altas temperaturas lo es de la ferrita. Interactúa con el azufre y se forma sulfuro de manganeso, que produce mejoras con respecto a la resistencia a corrosión por picaduras [47], [50].

Molibdeno: Aumenta la resistencia mecánica y a la corrosión, y promueve una microestructura ferrítica. Por otro lado, aumenta el riesgo de formarse fases secundarias en las capas ferríticas, dúplex y austeníticas [47]. Si se combina con el cromo se produce un efecto positivo porque se estabiliza la capa pasivada cuando hay cloruros [50].

Carbono: Forma la microestructura austenítica y aumenta la resistencia mecánica. Reduce la resistencia a corrosión ya que se forman carburos en el borde de grano [50].

Silicio: Aumenta la resistencia a corrosión, tanto a altas temperaturas como a soluciones oxidantes a temperaturas más bajas [47].

Los aceros inoxidables se clasifican, desde el punto de la microestructura, en cinco familias según la norma UNE-EN 10088; 2006 [51], austenítico, ferrítico, martensítico, endurecible por precipitación y dúplex.

La composición química ejerce gran influencia sobre las propiedades químicas y determina la microestructura.

En la Tabla 1.4, se muestran las propiedades generales de los aceros inoxidables.

Tabla 1.4. Propiedades generales de los aceros inoxidables [52]

<i>Tipo</i>	Resistencia a corrosión	Dureza	Magnético	Endurecible por tratamiento térmico	Soldabilidad
<i>Austenítico</i>	Excelente	Alta	No	No	Excelente
<i>Ferrítico</i>	Buena	Media/baja	Si	No	Limitada
<i>Martensítico</i>	Baja	Alta	Si	Si	Pobre

- **Acero inoxidable austenítico**

Los elementos que estabilizan principalmente la austenita son el níquel y el manganeso. La mayor solubilidad del carbono y del nitrógeno se debe a que la estructura cristalina es la cúbica centrada en las caras (FCC), formada por unos átomos en cada vértice y los otros en cada centro de la cara del cubo [53]. En la Figura 1.16 se muestra la estructura cristalina FCC.

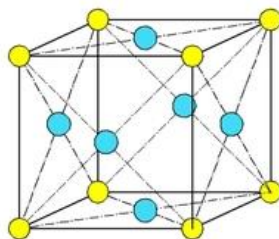


Figura 1.16. Estructura cristalina FCC

El acero inoxidable austenítico no es magnético debido a que su estructura interna está formada por austenita. Este comportamiento lo ocasiona la presencia de níquel. También poseen baja resistencia mecánica en comparación con otras familias de los aceros inoxidables, pero tienen elevada ductilidad, la tenacidad es muy buena y la velocidad de endurecimiento por acritud es alta. Estas propiedades hacen que sea sencilla su fabricación. Su resistencia a la corrosión es excelente, y se puede aumentar con adición de molibdeno. Incrementando la cantidad de nitrógeno se estabiliza la fase austenítica [50].

Estos aceros son eficaces a elevadas temperaturas, el alto contenido en cromo (normalmente un 26%) hace que su resistencia a altas temperaturas sea excelente. Otra característica es su excelente soldabilidad [52].

Puede aparecer corrosión intergranular por soldadura o, también, por largos periodos de tiempo, al exponerse a altas temperaturas debido a la precipitación de carburo de cromo en el borde del grano. Para prevenir este fenómeno se usan aceros de bajo contenido en carbono (los aceros L, que tienen un porcentaje menor que el 0,03%) [50], [52].

Debido a su facilidad de fabricación y a sus propiedades, estos aceros son los más comunes. La familia de los aceros austeníticos se clasifica en:

Serie **AISI 300** (cromo-níquel): alto contenido en níquel y pueden contener hasta un 2% de manganeso. Otros elementos como son el molibdeno, silicio, titanio, se utilizan para dar ciertas características. En algunos tipos se usa selenio o azufre para mejorar su maquinabilidad [52].

Serie **AISI 200** (cromo-manganeso-nitrógeno): alto contenido en manganeso (entre 5 y 20%) pero menor de níquel [52].

En la Tabla 1.5 se presenta la composición química de los aceros inoxidables austeníticos más comunes especificados según la norma UNE-EN 10088-2 [54]. En la Tabla 1.6 se encuentran las propiedades mecánicas también recogidas por dicha norma.

Tabla 1.5. Composición química según UNE-EN 10088-2 [55]

Grado		Contenido de los elementos de la aleación (valor máximo permitido) peso %			
		C	Cr	Ni	Mo
1.4301	AISI 304	0.07	17.5-19.5	8.0-10.5	
1.4307	AISI 304L	0.03	17.5-19.5	8.0-10.5	
1.4401	AISI 316	0.07	16.5-18.5	10.0-13.0	2.0-2.5
1.4404	AISI 316L	0.03	16.5-18.5	10.0-13.0	.0-2.5

Tabla 1.6. Propiedades mecánicas del acero inoxidable según UNE-EN 10088-2 [55] C: Fleje laminado en frío, H: Fleje laminado en caliente, P: Chapa laminada en caliente

Grado	Producto	Espesor máximo [mm]	Mínima resistencia correspondiente al 0.2% [N/mm ²]	Resistencia última a la tracción [N/mm ²]	Alargamiento de rotura [%]
1.4401	C	8	240	530-680	40
	H	13.5	220	530-680	40
	P	75	220	520-670	45
1.4404	C	8	240	530-680	40
	H	13.5	220	530-680	40
	P	75	220	520-670	45

1.3 CERÁMICOS

Según la British Ceramic Society [56] se define material cerámico como “*un material sintético, sólido, que no es metálico ni orgánico, y en cuya elaboración es necesario utilizar tratamientos térmicos a altas temperaturas*”.

Son compuestos químicos inorgánicos, formado por elementos metálicos y no metálicos unidos entre sí a través de enlaces iónicos, o también, covalentes. Se utilizan en gran cantidad de aplicaciones como pueden ser equipamientos deportivos, biomateriales, tecnología aeroespacial, joyería, cerámica tradicional, rodamientos, etc. [57].

Generalmente, estos materiales son óxidos o carburos, la conductividad térmica es muy baja, la densidad es relativamente baja y son materiales muy frágiles. Tienen propiedades características que no se consiguen con otro tipo de materiales [57].

1.3.1 Antecedentes y evolución

Una de las familias de materiales más antiguas del planeta es la de los cerámicos. En la Tabla 1.7 se muestra la cronología de materiales cerámicos y vidrios.

Tabla 1.7. Cronología de los materiales cerámicos y vidrios [58]

Año	Avance
24.000 a.C	Figuras cerámicas con fines ceremoniales
14.000 a.C	Primeros azulejos cerámicos
9.000-10.000 a.C	Comienzo de la cerámica
5.000-8.000 a.C	Vidrio descubierto en Egipto
1.500 a.C	Primeros objetos de vidrio
1.500 d.C	Refractarios sintéticos para hornos utilizados en la fabricación de aceros, vidrio, cerámicos, cemento.
Mediados de 1800	Aislamiento eléctrico de porcelana Bombilla incandescente
1920	Porcelana enriquecida en cuarzo de alta resistencia Bujías de alúmina Ventanas de cristal para los automóviles
1940	Condensadores y ferritas magnéticas
1960	Aisladores de alúmina para tensiones superiores a 220 kV Aplicación de carburos y nitruros
1970	Sustratos cerámicos celulares de alto rendimiento para convertidores catalíticos y filtros de partículas para motores diésel
1980	Superconductores de alta temperatura
2000	La marca Porsche pone en funcionamiento los discos de freno cerámicos
2004	Fabrican un disco de embrague cerámico
2012	Frenos y embragues de disco cerámicos incorporados en la marca Mercedes-Benz

En el año 24.000 a.C, se fabricaron figuras de animales y humanos hechas con arcillas y otros materiales, en hornos excavados parcialmente en el suelo. Después de 10.000 años, en Mesopotamia e India, a medida que se establecían comunidades, se fabricaban azulejos [58].

Alrededor de los años 9.000 y 10.000 a.C, se utilizaban cerámicas para almacenar agua y alimentos. Sobre ese tiempo, también se cree que se empezaron a fabricar los ladrillos

de arcilla. En el año 8000 a.C se cree que se descubrió el vidrio en Egipto, cuando, al producirse un sobrecalentamiento en los hornos, se produjo un vidriado coloreado en la cerámica. Se estima que en el año 1500 a.C, el vidrio se produjo independientemente de la cerámica y se convertían en artículos diferentes [58].

En la Edad Media, la industria del metal estaba en auge. Los hornos, para fundir el metal, se construían con materiales naturales. En el siglo XVI se desarrollaron los materiales sintéticos con resistencia a altas temperaturas, denominados refractarios. Estos materiales establecieron las condiciones necesarias para fundir los metales y el vidrio de manera industrial, también para la fabricación de otros materiales como el coque, cemento, productos químicos y cerámicos. En la segunda mitad del siglo XIX, se desarrollaron los materiales cerámicos utilizados para el aislamiento eléctrico [58].

1.3.2 Aplicaciones industriales

Los materiales cerámicos se utilizan en muchas aplicaciones industriales y en utensilios de la vida cotidiana.

Sector automóvil: se han realizado grandes avances y se han sustituido piezas que se fabricaban en acero o en aleaciones por materiales cerámicos. El proceso de fabricación debe ser meticuloso. Los materiales cerámicos se utilizan en partes de los sistemas de freno ABS, en sensores, vidrios templados, pastillas de freno (SiC), catalizadores (cordierita), bujías (Al_2O_3) etc. [59]. En la Figura 1.17 se muestra un disco de freno cerámico.



Figura 1.17. Disco de freno de Porsche fabricado con material cerámico

En el sector aeroespacial también se utilizan ya que es necesario soportar situaciones críticas y estos materiales son más ligeros y tienen buenas propiedades a altas temperaturas. Estos materiales se utilizan para fabricar los sellos de los motores de las turbinas de gas, sensores sellados herméticamente y resistentes para altas temperaturas. En la Figura 1.18 se muestran componentes como pueden ser rodamientos que se fabrican con nitruro de silicio para ahorrar peso y aumentar su vida útil o corazones de sílice fundido/zirconia, con ellos se ofrece la estabilidad dimensional en el proceso de fundición para evitar fallos [60].



Figura 1.18. Rodamientos de nitruro de silicio y corazón de sílice fundido/zirconia [60]

En el sector de la electrónica se necesitan materiales con una constante dieléctrica elevada. Las memorias, sensores, actuadores, transistores, etc. se fabrican con estos materiales [61].

En la biomedicina se fabrican implantes quirúrgicos, prótesis y órganos artificiales. Es necesario que estos materiales sean biocompatibles para producir un grado de rechazo mínimo en el cuerpo, también es necesaria su ligereza [62].

En defensa también se utilizan los materiales cerámicos, por ejemplo, para la fabricación de chalecos antibalas se utiliza carburo de boro [63].

En la vida cotidiana también se utiliza este material como por ejemplo ocurre en el caso de los cuchillos, que se fabrican con óxido de zirconio cuya duración es superior a la de los que se fabrican con acero. También, la vitrocerámicas de la cocina se fabrica con cerámicos [63]. En la Figura 1.19 se muestran utensilios de cocina fabricados con materiales cerámicos que se utilizan diariamente.



Figura 1.19. Cuchillo y sartenes fabricadas con cerámicos (Kyocera y Prestazon hogar).

1.3.3 Propiedades y clasificación

Son materiales relativamente frágiles ya que la mayoría de estos se comporta de manera elástica, sin deformación plástica hasta el momento de la rotura (rotura frágil). Al igual que todos los aceros inoxidables no tienen un comportamiento dúctil, ocurre lo mismo con los cerámicos. Su módulo de elasticidad, en algunos casos, puede llegar a ser incluso el doble que el del acero [64].

En la Tabla 1.8 se muestra la resistencia a compresión y tracción de algunos de los materiales cerámicos que más se conocen.

Tabla 1.8. Resistencia a compresión y tracción de materiales cerámicos [64]

Material	Resistencia a compresión [MPa]	Resistencia a tracción [MPa]
Al_2O_3 85%	1930	155
Al_2O_3 90%	2480	220
Al_2O_3 94%	2103	193
Al_2O_3 96%	2067	193
Al_2O_3 99.5%	2618	262
Al_2O_3 99.9%	3790	310
ZrO_2 (Mg-PSZ)	1758	352
$SiC\alpha$	2500	307
B_4C	2855	155 (a 980°C)
TiB_2	5700	300-400

La resistencia a compresión de estos materiales es superior a la de tracción, por lo que, normalmente estos materiales se utilizan bajo cargas a compresión. Esto se debe a la dificultad del movimiento de las dislocaciones.

La limitación de los materiales cerámicos en las aplicaciones estructurales se debe a la fragilidad y a los defectos que se producen en el interior del material (grietas

superficiales en el momento del acabado superficial, porosidad, inclusiones, diferencias entre granos durante el procesamiento del material). La resistencia del material se ve perjudicada por los poros, ya que con ellos se reduce el área transversal sobre la que se aplica la carga, y el esfuerzo que aguanta es menor [65].

Son materiales muy duros, esta propiedad es útil en el momento que se necesita una acción abrasiva o de desbaste, pero a su vez son frágiles debido a sus enlaces iónicos-covalentes, ya que la capacidad de absorber energía antes de la rotura (tenacidad) es mucho más baja que la de los aceros [57].

En cuanto a las propiedades térmicas, los cerámicos tienen un elevado punto de fusión, por lo que se puede someter a estos materiales a altas temperaturas. Por ejemplo, el carburo de silicio, a temperaturas por encima que la de fusión, posee una extraordinaria resistencia a la oxidación y normalmente suele utilizarse para recubrir los metales [64].

El material de partida está procesado como polvo. Estos polvos no se deforman y se precisa de aditivos para el prensado. Al compactar para obtener la forma deseada, se forman poros. La presencia de poros supondrá un efecto negativo en sus propiedades mecánicas [57].

Existen diferentes métodos de conformado [66]:

- Con presión: prensado uniaxial, Moldeo por Inyección de Polvos (PIM), extrusión, prensado isostático en caliente o en frío (CIP o HIP).
- Sin presión: Slip Casting y Tape Casting

A su vez, los cerámicos se clasifican en:

- Cerámicos tradicionales [67]:
 - Arcilla. porcelanas y productos estructurales de arcilla.
 - Refractarios. arcilla refractaria, sílice, refractarios básicos y especiales.
 - Abrasivos.
 - Cementos.
- Cerámicos avanzados. Estos materiales son más costosos debido a que se combinan las características de la cerámica tradicional. Estos materiales no reaccionan químicamente, es decir, son químicamente inertes, poseen la capacidad de soportar altas temperaturas, combinan la dureza con la capacidad de soportar grandes esfuerzos mecánicos, poseen buenas propiedades térmicas y eléctricas. La composición, el conformado y la microestructura deben estar controladas para tener un posterior buen funcionamiento [68].
- Vidrios. Las aplicaciones características pueden ser recipientes, bombillas, vidrio de seguridad. Son silicatos no cristalinos y contienen otros óxidos como pueden ser el CaO, Na₂O, etc. [66].

1.4 CERMETS

Cermet proviene de las sílabas “cer” de cerámico y “met” de la palabra metal. Los cermets son materiales compuestos constituidos por metal-cerámico cuya matriz es metálica y una fase cerámica. La matriz metálica suele estar formada por Co y/o Ni, y la fase cerámica por TiC (carburo de titanio) o TiCN (carbonitruro de titanio). Combinan las propiedades de los materiales cerámicos y de los metálicos.

1.4.1 Antecedentes y evolución

La aparición de estos materiales surge debido a las carencias que tenía el carburo cementado respecto a sus propiedades mecánicas, sobre todo la resistencia mecánica para poder utilizarse en la industria metalúrgica. En el año 1931 se patenta el primer material tipo cermet cuya composición era TiC-Mo₂C con un 10-15% de Ni. A partir de este primer cermet se han desarrollado otros tipos de composiciones[69]. En la Tabla 1.9 se muestra una evolución de los materiales cermets desde el año 1930 hasta la actualidad.

Tabla 1.9. Evolución de los materiales cermets en el tiempo [69], [70]

Año	Composición
1930-1931	WC-Co
1930	TiC-Mo ₂ C- (Ni, Mo, Cr)
1930	TaC-Ni
1933	TiC-TaC-Ni
1938 – 1945	TiC-VC- (Fe, Ni, Co)
1949 – 1955	TiC- NbC- (Ni, Co, Cr, Mo, Al)
1952 – 1954	TiC-Acero
1960	TiC- (Ni, Mo)
1970	TiCN- (Ni, Mo)
1974	(Ti, Mo) (C, N) – (Ni, Mo)
1975	TiC-TiN-WC-Mo ₂ C-VC- (Ni,Co)
1977 – 1980	TiC-Mo ₂ C- (Ni, Mo, Al)
1980 – 1983	(Ti, Mo, W) (C, N)- (Ni, Mo, Al)
1988	(Ti, Ta, Nb, V, Mo, W) (C, N)- (Ni, Co)-Ti ₂ AlN
1994 – 1995	TiC-TiN-WC- (Ni, Mo)
1999	TiCN-WC-(Ti, W)C- (Ni, Co, Mo)
2005	(Ti,W)(C,N)- Ni
2008	TiCN-WC- (Co,Ni)
2011	(Ti, Mo, W, V) (C, N)-(Ni-Co)

En el año 1970, después del trabajo realizado por Kieffer y sus compañeros de trabajo, comenzó el interés industrial y las investigaciones en cermet. El estudio de Kieffer demostraba que los nitruros y carbonitruros eran aptos para utilizarse en la fabricación de cermets como fase dura y que la adición de TiN en cermet TiC-Mo-Ni mejoraba notablemente las propiedades mecánicas a alta temperatura y a temperatura ambiente y una mayor resistencia a la oxidación y a la erosión. Tras esta investigación, en 1974 Rudy patentó distintos componentes. En 1975 lo hizo la empresa Kyocera y entre 1977 y 1980 la compañía Ford Motor [69].

Entre los años 1980 y 1983 la compañía Mitshubishi realizó otra patente. A partir de la década de los 80, se han llevado a cabo mayores investigaciones y también se aumentó la producción a nivel mundial. En esa época, Japón era uno de los mayores productores

de la producción de cermet con TiCN. Las herramientas de corte de cermet con base TiCN ocupaban el 30% de su mercado de herramientas. Desde los años 90, las investigaciones y aplicaciones de cermet base TiCN en Asia y Europa aumentaron notablemente y se realizaron numerosas patentes durante esos años [70].

1.4.2 Propiedades

Actualmente se utilizan mayoritariamente los cermet que se resumen en la Tabla 1.10.

Tabla 1.10. Propiedades de cermet base TiCN y TiC a 1000°C [70]

Tipo Cermet	Microdureza [kg·mm⁻²] (1000°C)	Resistencia a rotura [MPa] (900°C)	Conductividad térmica [W·m⁻¹·K⁻¹] (1000°C)	Ganancia masa [mg·cm⁻²·h⁻¹] (1000°C)
Base TiCN	600	1360	42.3	1.6
Base TiC	500	1050	1.6	11.8

Los cermet base TiCN tienen mejores características que los cermet base TiC. También la resistencia a la oxidación es mayor. Es más difícil que se formen en herramientas fabricadas con este material o que se formen roturas en los bordes. Por este motivo, el TiC se está sustituyendo por el TiCN.

1.4.3. Aplicaciones industriales

Actualmente, los cermet base de TiCN se utilizan principalmente para fabricar herramientas de corte. Tienen la ventaja de ser menos densos que los materiales de corte convencionales (carburos cementados), el coste es menor utilizando una matriz de acero en vez de níquel y es menos perjudicial para el medio ambiente [71]. En la Figura 1.20 se muestran herramientas de corte fabricadas con cermet.



Figura 1.20. Herramientas de corte fabricadas con Cermet (Makita y Sandvik)

También los cermet se utilizan como material resistivo para potenciómetros lineales debido a que soportan altas temperaturas.

Debido a las extraordinarias propiedades de los cermet a alta temperatura y a su baja densidad, se han aplicado también en turbinas, en concreto, en los sellos mecánicos que se utilizan para aislar las partes eléctricas.

Se utilizan estos materiales también como recubrimiento de partes refractarias en motores diésel, en los anillos del pistón por ejemplo, aumentando la vida útil del cilindro y otorgándole un mayor tiempo de funcionamiento seguro y fiable [72]. En el sector de automoción se utilizan para fabricar embragues y frenos.

En la Figura 1.21 se muestran diferentes piezas en los que se utiliza cermet.



Figura 1.21. Partes fabricadas con cermet. Resistencia del potenciómetro (izquierda), recubrimiento del anillo de pistón (centro), partes del embrague del automóvil LADA (derecha)

En el sector del petróleo, gas, minería, química y petroquímica se utilizan con más frecuencia debido a que las piezas están expuestas a ataques o desgastes [70].

También se utiliza este material para diseñar cojinetes (Figura 1.22) en aplicaciones en las que los materiales tradicionales no son suficientes. Las partes duras del rodamiento pueden manejar materiales corrosivos o contaminados y soportar temperaturas superiores, son compatibles con las películas hidrodinámicas muy delgadas y lubricantes de baja viscosidad.



Figura 1.22. Cojinetes (Waukesha Bearings)

1.4.4. Microestructura

Principalmente, los cermets se componen de tres fases: fase dura, fase circundante y fase ligante metálica [70].

La microestructura de los cermets base TiCN es compleja, denominada core/rim (núcleo/borde). El borde, en algunos casos, puede estar formado por borde exterior y borde interior. Esta microestructura se denomina de grano regular. En cambio, si solamente existe el borde exterior, se le denomina de grano inverso. En la Figura 1.23 se muestra la microestructura de grano regular y grano inverso [70].

El núcleo de la estructura se forma con TiCN sin disolver. La zona rim es una solución sólida que se forma con los metales que se utilizan en la matriz y el TiCN. El sistema ligante es una fase metálica

Con la sinterización en fase líquida, se produce una precipitación-disolución rodeando las partículas de refuerzo, en la que ya no hay porosidad. Esto provoca el aumento de la actividad de nitrógeno, empobreciendo la fase rim de fuera de metales pesados y enriqueciéndola de nitrógeno. Se inhibe el crecimiento del grano [73].

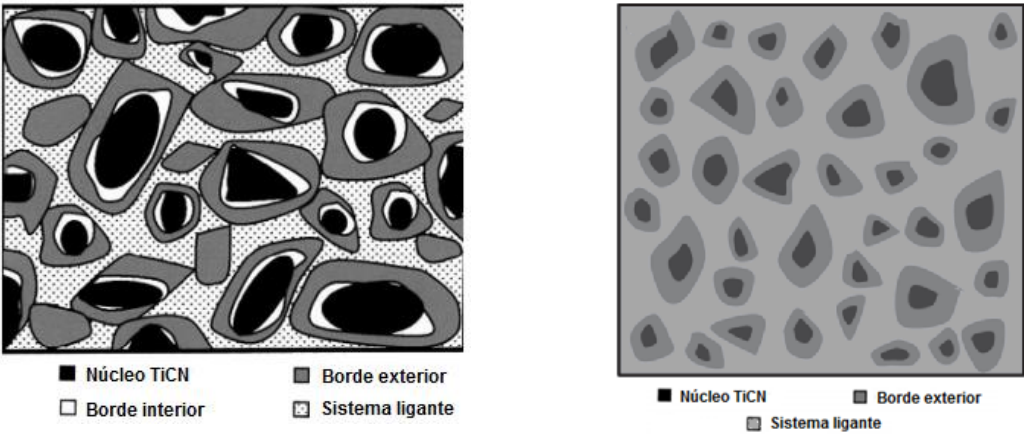


Figura 1.23. Microestructura de grano regular (izquierda) y de grano inverso (derecha) [70], [74]

1.4.5. Procesos de fabricación

Los cermets se fabrican por técnicas pulvimetalúrgicas mediante compactación de polvos. Los polvos necesarios para realizar la mezcla se obtienen por atomización o pulverización. Una vez obtenido el material en forma de polvo, es necesario realizar la mezcla en la proporción adecuada, además de la adición de lubricantes para actuar en el momento que se realiza la compactación [75].

La compactación puede realizarse en caliente o en frío. El material se coloca en el molde, cerrándose lentamente, hasta que las dos partes del molde ejercen presión en el material. En el momento que se va cerrando el molde, el material va ocupando todo el espacio libre. Aplicando la máxima presión, se rellena por completo [76], [77].

Tras la compactación del material, se sinteriza en una atmósfera en vacío controlada, sin llegar a la temperatura de fusión del principal constituyente. El horno de sinterizado está dividido en tres cámaras: la cámara de eliminación del lubricante o aglutinante, una cámara de alta temperatura en el que se realiza el sinterizado y una cámara de enfriamiento, para disminuir la temperatura de la pieza [76], [77].

Por último, se realizan operaciones secundarias de acabado como pueden ser el mecanizado, acuñado o tratamientos térmicos.

En este Trabajo de Fin de Grado se plantea la viabilidad de realizar el moldeo de las piezas mediante moldeo por inyección de polvos (PIM), una vía en la que no se ha intentado, hasta el momento, fabricar cermets. En la Tabla 1.11 se muestran las ventajas e inconvenientes del PIM y P/M.

Tabla 1.11. Ventajas e inconvenientes del uso de la tecnología PIM y el moldeo por compresión en la fabricación de piezas

Moldeo por inyección de polvos		Moldeo por compresión	
Ventajas	Inconvenientes	Ventajas	Inconvenientes
Bajo coste	Peso limitado	Se desperdicia poco material	Operaciones secundarias
No hay operaciones de acabado	Espesor limitado	Corto tiempo de fabricación	Limitaciones de diseño
Complejidad de formas y tolerancias estrechas	Rentabilidad en grandes lotes	Viabilidad en la fabricación	Características mecánicas inferiores
Material reutilizable	Desembolso inicial elevado	Porosidad controlada	Alto coste de la matriz de compactación

1.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. M. Torralba and M. Campos, "Toward high performance in Powder Metallurgy," *Rev. Metal.*, vol. 50, no. June, 2014.
- [2] G. P. Rodriguez Donoso, G. Herranz Sánchez-Cosgalla, and A. Romero Gutierrez, "Moldeo por Inyección de Metales (MIM)," *Universidad de Castilla La Mancha*. Disponible: http://materiales.etsii.uclm.es/?page_id=1231.
- [3] R. M. German and A. Bose, *Injection Molding of Metals and Ceramics*. Metal Powder Industries Federation, 1997.
- [4] L. C. Martínez, J. M. Torralba, B. Levenfeld, and E. Rincón, "Moldeo por inyección de metales. Estado actual," 2005.
- [5] D. F. Heaney, "2 - Designing for metal injection molding (MIM)," in *Handbook of Metal Injection Molding*, D. F. Heaney, Ed. Woodhead Publishing, 2012, pp. 29–49.
- [6] V. M. Kryachek, "Injection Moulding (Review)," in *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2004, pp. 336–348.
- [7] J. González-gutiérrez, G. B. Stringari, and I. Emri, "Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts," *Intech*, no. August 2016, pp. 65–88, 2012.
- [8] R.M. German, "Statistical trends and forward forecasts for the industry," *Powder Inject. Mould. Int.*, vol. 7, no. 1, pp. 35–43, 2013.
- [9] AIMME - Instituto Tecnológico Metalmecánico, "El moldeo por inyección del metal," *Interempresas*, 2010. Disponible: <http://www.interempresas.net/Deformacion-y-chapa/Articulos/39195-El-moldeo-por-inyeccion-de-metal.html>.
- [10] P. I. M. International, "Applications for Metal Injection Molding: Medical and Orthodontic," *Powder Injection Moulding International*. Disponible: <http://www.pim-international.com/metal-injection-molding/applications-for-mim-i-medical-and-orthodontic/>.
- [11] G. Tecnología and M. Procesos, "Materiales para herramientas de corte," pp. 1–10.
- [12] R. M. German, *Metal Injection Molding: A Comprehensive MIM Design Guide*. 2011.
- [13] Dynacast, "The MIM process." Disponible: <https://www.dynacast.com/the-mim-process>.
- [14] A. Islam, N. Giannekas, D. M. Marh??fer, G. Tosello, and H. N. Hansen, "The shrinkage behavior and surface topographical investigation for micro metal injection molding," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1664, 2015.
- [15] Parmaco, "MIM process description," *Parmaco Metal Injection Molding AG*. Disponible: http://www.parmaco.com/mim_verfahren_e.html.
- [16] A. M. Tech, "Tecnología MIM". Disponible: <http://mimtech-alfa.com/secciones/tecnologia-mim/index.php>.
- [17] J. Ogando, "No Big part metal molding takes off and pays off: with a jet engine flowbody from Honeywell, metal injection molding moves beyond its small-part roots," *Design news*, 2002.

- [18] G. Dowson, *Powder metallurgy: the process and its products*. A. Hilger, 1990.
- [19] J. Bricout, J.-C. Gelin, C. Ablitzer, P. Matheron, and M. Brothier, "Influence of powder characteristics on the behaviour of PIM feedstock," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 91, no. 12, pp. 2484–2490, 2013.
- [20] B. Levenfeld, A. Gruzza, A. Várez, and J. M. Torralba, "Modified metal injection moulding process of 316L stainless steel powders using thermosetting binder," *Powder Metall.*, vol. 43, no. 3, pp. 233–237, 2000.
- [21] J. Meré, "Estudio Del Procesado De Un Polímetro Termoplástico Basado En Almidón De Patata Amigable Con El Medio Ambiente," pp. 19–26, 2009.
- [22] U. P. de Valencia, "Unidad 15: Materiales poliméricos y compuestos. 6 Polímeros termoestables," *Curso de fundamento de ciencia de materiales*. Disponible: https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm15/fcm15_6.html.
- [23] B. Levenfeld, A. Várez, L. Castro, and J. M. Torralba, "Processing of P/M M2 high speed steels by mould casting using thermosetting binders," *J. Mater. Process. Tech.*, vol. 119, no. 1–3, pp. 1–6, 2001.
- [24] L. Yimin, H. Baiyun, and Q. Xuanhui, "Improvement of rheological and shape retention properties of wax-based MIM binder by multi-polymer components," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 9 (1), pp. 22–29, 1999.
- [25] R. M. German, *Powder Injection Molding*. Metal Powder Industries Federation (1990), 1990.
- [26] EPMA, "A Manufacturing Process for Precision Engineering Components Process Properties & Testing Technical Guidelines MIM Design Case Studies MIM -Metal Injection Moulding CONTENTS Metal Injection Moulding (MIM)," p. 28.
- [27] F. Blanco, "Tema 11: Moldeo por inyección," *Univ. Oviedo*, 2016.
- [28] Quiminet, "las partes de una maquina inyectora," 2007. Disponible: <https://www.quiminet.com/articulos/las-partes-de-una-maquina-inyectora-18874.htm%0A%0A>.
- [29] B.C. Mutsuddy and R. G. Ford, *Ceramic Injection Molding*. 1995.
- [30] K. Lin and S. Hwang, "in Situ Dimensional Changes of Powder Injection-Molded Compacts During Solvent Debinding," vol. 46, no. 12, pp. 4303–4309, 1998.
- [31] E. J. Westcot, C. Binet Andrandall, and M. German, "In situ dimensional change, mass loss and mechanisms for solvent debinding of powder injection moulded components," *Powder Metall.*, vol. 46, no. 1, pp. 61–67, 2003.
- [32] T. L. and Y. A. S. Zhou, Y. Cai, "Research on preparation and properties of catalytic debinding feedstock for Titanium metal injection molding," *Fenmo Yejin Jishu/Powder Metall. Technol.*, vol. 33(2), pp. 95–100, 2015.
- [33] R. M. German, "Theory of Thermal Debinding," *Int. J. powder Metall.*, vol. 23 (4), pp. 237–245, 1987.
- [34] L. Gorjan, "Wick Debinding - An Effective Way of Solving Problems in the Debinding Process of Powder Injection Molding," *Some Crit. Issues Inject. Molding*, pp. 89–104, 2012.
- [35] J. Manuel, C. Andújar, D. Antonia, J. Morales, and T. Castelló, "ALEACIONES BASE Cu Y BASE Ni MEDIANTE LA TECNOLOGÍA MIM," 2008.

- [36] L. Gorjan, A. Dakskobler, and T. Kosmač, "Strength Evolution of Injection-Molded Ceramic Parts During Wick-Debinding," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 1, pp. 188–193, 2012.
- [37] U. M. Attia, M. Hauata, I. Walton, D. Annicchiarico, and J. R. Alcock, "Creating movable interfaces by micro-powder injection moulding," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 214, no. 2, pp. 295–303, Feb. 2014.
- [38] International Organization for Standardization ISO, "ISO 3252:1999 Powder metallurgy, vocabulary," 1999.
- [39] F. Thümmeler, R. Oberacker, and I. of Materials (Great Britain), *An Introduction to Powder Metallurgy*. Institute of Materials, 1993.
- [40] Dto. De ciencia e ingeniería de materiales UC3M, "Apuntes de la asignatura 'Tecnología de materiales', Tema 5: Tecnología de polvos, fabricación y procesamiento de los polvos." .
- [41] U. de Oviedo, "Sinterización en estado sólido (SSS)." pp. 7–12.
- [42] R.M. German, "Manipulation of strength during sintering as a basis for obtaining rapid densification without distortion," *Mater. Trans.*, vol. 42, 7, pp. 1400–1410, 2001.
- [43] A. Savitskii, "Liquid-Phase Sintering of the Systems With Interacting Components," in *Advanced Science and Technology of Sintering*, B. D. Stojanović, V. V. Skorokhod, and M. V. Nikolić, Eds. Boston, MA: Springer US, 1999, pp. 19–28.
- [44] AENOR, *UNE 36004:1989, Definición y clasificación de los tipos de acero*. 1989.
- [45] G. Di Caprio, "Los acero inoxidable," *Grupinox*, vol. 2º ed, 1999.
- [46] I. Instituto Tecnológico Superior de Teziulán, "Breve historia de los aceros inoxidables," 2010. .
- [47] Outokumpu, "Handbook of Stainless Steel," *Sandvikens Tryckeri*. pp. 1–89, 2013.
- [48] I. S. S. Forum, "Meltshop production statistics 2016," 2016. Disponible: http://www.worldstainless.org/crude_steel_production/crude_2016.
- [49] UGINOX, "Características generales del acero inoxidable". Disponible: <http://www.uginox.com/es/node/931>.
- [50] Á. L. Martín, "Propiedades y Soldabilidad de Aceros Inoxidables," pp. 1–36, 2012.
- [51] AENOR, *UNE-EN 10088-1 (2006) Aceros inoxidables. Parte I: Relación de aceros inoxidables*. .
- [52] Bonnet, "Clasificación De Los Aceros Inoxidables," *Suminist. y Máquinas*, 1967.
- [53] C. e ingeniería de materiales UC3M, "Tema 3: Estructuras cristalinas perfectas." pp. 1–30.
- [54] AENOR, *UNE-EN 10088-2 (2006): Aceros inoxidables. Parte II: Condiciones técnicas de suministro para chapas y bandas de acero resistentes a la corrosión para usos generales*. .
- [55] Euro Inox y el steel Construction Institute, *Manual de Diseño para Acero Inoxidable Estructural*. 2006.

- [56] D. Taylor, P. S. Rogers, and M. S. Group, *Mineralogy of Ceramics*. British Ceramic Society, 1979.
- [57] D. William and J. Callister, "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales," *Reverté*, p. 804, 1995.
- [58] Eileen De Guire, "History of ceramics," *The american ceramic society*, 2014. Disponible: <http://ceramics.org/learn-about-ceramics/history-of-ceramics>.
- [59] G. Gutierrez, "Aplicaciones de materiales cerámicos en la industria automotriz." 2013.
- [60] M. A. Materials, "Soluciones Avanzadas para la Industria Aeroespacial." .
- [61] U. P. de Valencia, "Materiales cerámicos para ingeniería". Disponible: https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm14/fcm14_5.html.
- [62] J. A. Delgado, L. Morejón, S. Martínez, and F. J. Gil, "Cerámicas de circona para aplicaciones biomédicas," *Biomecánica*, pp. 46–52, 2003.
- [63] J. C. Cedrón, V. Landa, and J. Robles, "Materiales modernos, cerámicos," *Química General*, Universidad Católica del Perú. Disponible: <http://corinto.pucp.edu.pe/quimicageneral/contenido/quienes-somos.html>.
- [64] J. L. G. Jacomino, "Una introducción en los Materiales Cerámicos." .
- [65] J. Smith, William & Hashemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. 2006.
- [66] Dto. de ciencia e ingeniería de Materiales, "TEMA 6 . Procesado de Materiales Cerámicos y Vidrios Materia prima: POLVO," 2009.
- [67] Dto. de ciencia e ingeniería de Materiales, "Materiales cerámicos. Tema 14: Definición, Clasificación y Conformado," *Callister, William D. Shackerlford, James F.*
- [68] R. Rivas Diez, "Materiales Cerámicos avanzados," *Cienc. e Ing. los Mater.*, pp. 400–440, 2012.
- [69] P. Ettmayer and W. Lengauer, "The story of cermets," *Powder Metall. Int.*, vol. 21, no. 2, pp. 37–38, 1989.
- [70] Y. Peng, H. Miao, and Z. Peng, "Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 39, pp. 78–89, 2013.
- [71] Elena Gordo Odériz, "Nuevos materiales tipo CERMET tratables térmicamente para aplicaciones de corte y conformado," 2008.
- [72] MAN, "Spare Parts-MAN Diesel & Turbo." pp. 1–22, 2009.
- [73] H.-O. Andrén, "Microstructure development during sintering and heat-treatment of cemented carbides and cermets," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 67, no. 1, pp. 209–213, 2001.
- [74] P. Alvaredo Olmos, "Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe: estudio de la composición, microestructura y propiedades," Tesis Doctoral UC3M 2012.
- [75] M. B. y A. Marcilla, "Tema 6. moldeo por compresión," *Tecnol. Polim.*, pp. 234–250, 2004.

- [76] Powder Metallurgy Review, "Powder Metallurgy: The process and its applications."
- [77] R. Angelo, PC and Subramanian, *Powder metallurgy: science, technology and applications*. PHI Learning Pvt. Ltd., 2008.

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

MOTIVACIÓN

Antes de comenzar con el desarrollo del Trabajo Fin de Grado, es necesario explicar la motivación de realizar este trabajo.

La técnica del moldeo por inyección de polvos, combina las ventajas de la productividad del moldeo por inyección de plásticos y las prestaciones de la tecnología de polvos. El objetivo es obtener piezas, en este caso, de material compuesto tipo cermet, de tamaño pequeño y formas muy complejas que, utilizando otros métodos, serían bastante costosas de producir.

Actualmente, la técnica utilizada para la fabricación de cermets es el moldeo por compresión de polvos. Los materiales, en forma de polvos, se compactan en una matriz de compactación, cuyo coste es elevado y, posteriormente se realiza la sinterización. Tras este proceso, el material se somete a operaciones secundarias de acabado (mecanizado) para obtener las dimensiones y acabado deseado. El problema de esta técnica es el coste y la limitación de forma y tamaño de la pieza.

Por esta razón se propone el moldeo por inyección de polvos como una nueva ruta de procesamiento de cermets, tecnología que permite obtener piezas con forma muy cercana a la deseada. Además, es una técnica económica cuando se realiza a grandes volúmenes de producción.

El procesamiento de los cermets mediante moldeo por inyección de polvos originaría un gran valor añadido del material, ya que, actualmente se está investigando el uso de cermets para piezas pequeñas de gran tirada en industrias como pueden ser la aeroespacial, la automotriz, etc. Este tipo de material destaca por su alta estabilidad térmica y química, la elevada dureza a altas temperaturas y la resistencia a la corrosión y desgaste.

En la tecnología propuesta, es necesario utilizar un sistema ligante para poder realizar la inyección y mantener la forma de la pieza hasta las últimas etapas. Los sistemas ligantes comerciales que se utilizan en la actualidad, son sistemas ligantes bicomponentes derivados del petróleo y, donde la eliminación de uno de los componentes se realiza con disolventes orgánicos como el hexano o heptano, dañinos para la salud, e incluso cancerígenos.

Para solventar estos efectos perjudiciales, en el presente Trabajo Fin de Grado, se ha diseñado un sistema ligante utilizando dos componentes poliméricos no derivados del petróleo, con la particularidad de que uno de ellos es eliminable en agua. Esto contribuye también a reducir la huella de carbono (todos los gases de efecto invernadero que se emiten de manera directa o indirecta por el ser humano) y las emisiones de dióxido de carbono. Por todo ello se puede denominar “sistema ligante ecológico”.

Por todas estas razones, la motivación de este Trabajo Fin de Grado es el estudio de la viabilidad y la optimización de un sistema ligante/polvo metal-cerámico (*feedstock*) respetuoso con el medio ambiente para procesar piezas de un material compuesto (cermet) no procesado por moldeo por inyección de polvos de manera tradicional.

OBJETIVOS

En este Trabajo Fin de Grado, el principal objetivo es el estudio de la viabilidad y la optimización y desarrollo de un *feedstock* (sistema ligante/polvo metal-cerámico) en el proceso de moldeo por inyección de cermets. La carga es una mezcla de un material metálico (Acero inoxidable AISI 316L) y otro cerámico (TiCN). Se utiliza un sistema ligante ecológico, evitando el uso de sistemas ligantes comerciales, perjudiciales para la salud ocupacional y el medio ambiente.

La novedad en este estudio, hace necesario que se establezcan unos objetivos parciales:

- Optimizar la carga de polvo en la mezcla. En este apartado es necesario definir la carga óptima de polvo que admite el sistema ligante, mojando todas las partículas para que, en posteriores etapas, no se produzcan defectos. Para ello se utilizarán diferentes métodos para calcular la carga óptima.
- Moldear las piezas sin defectos. Evaluar y optimizar los parámetros del procesamiento para obtener compactos denominados “en verde”.
- Optimizar la etapa de *debinding*. Tras la evaluación de la etapa de optimización del *feedstock* y del moldeo de la pieza, se deben determinar los métodos adecuados para eliminar el sistema ligante, primero con una eliminación con agua y, posteriormente, una eliminación térmica. Es necesario determinar los parámetros adecuados para obtener compactos denominados “en marrón”, evitando defectos o desmoronamientos en la pieza.
- Evaluar y optimizar los parámetros de la sinterización.

3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	39
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS.....	40
3.2.1. ACERO INOXIDABLE AISI 316L	40
3.2.2. CARBONITRURO DE TITANIO	41
3.2.3. MATERIAL METAL-CERÁMICO	42
3.2.4. SISTEMA LIGANTE	43
3.3. PREPARACIÓN DEL FEEDSTOCK	46
3.4. OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA DE POLVO.....	47
3.4.1. MÉTODO DE ABSORCIÓN DEL ACEITE	47
3.4.2. ESTUDIO DE LA REOMETRÍA DE TORQUE	49
3.4.3. MEDIDA DE LA DENSIDAD	50
3.4.4. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MEB	51
3.5. MOLDEO POR COMPRESIÓN	52
3.6. ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE	52
3.6.1. ELIMINACIÓN CON AGUA.....	53
3.6.2. ELIMINACIÓN TÉRMICA	54
3.7. SINTERIZACIÓN	55
3.8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56

3.1. ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la Figura 3.1 se muestra el procedimiento experimental que se ha seguido en este Trabajo de Fin de Grado. Se ha desarrollado la optimización del *feedstock* de la tecnología de moldeo por inyección de polvos (PIM) utilizando un sistema ligante ecológico y una mezcla de un material cerámico y metálico. Este es el primer estudio que se realiza sobre el moldeo por inyección con este tipo de polvos, con lo cual no se puede realizar ninguna comparación frente al comportamiento de un material comercial.

El sistema ligante ecológico que se ha utilizado en este Trabajo Fin de Grado, ha sido desarrollado en el Grupo de Tecnología de Polvos (GTP) del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Carlos III de Madrid y se ha utilizado exitosamente en el moldeo por inyección de metales y cerámicos [1], [2]. La composición de cermet (70-30% en volumen de cerámico y metálico) se ha seleccionado teniendo en cuenta resultados de trabajos anteriores de la investigación y tesis doctorales del GTP enfocados en el procesamiento de cermets por vía pulvimetalúrgica [3].

La producción del *feedstock*, se realiza mediante mezclado, en una mezcladora de doble husillo. La optimización de la composición se estudia mediante diferentes métodos que se explicarán a lo largo de este capítulo ya que es un paso crucial en el moldeo por inyección de materiales. Es muy importante obtener una carga óptima para poder inyectar adecuadamente piezas y evitar la aparición de defectos tanto, en la etapa de *debinding* y como en la etapa de sinterización. La buena calidad del producto dependerá, en gran medida, de la optimización del *feedstock*.

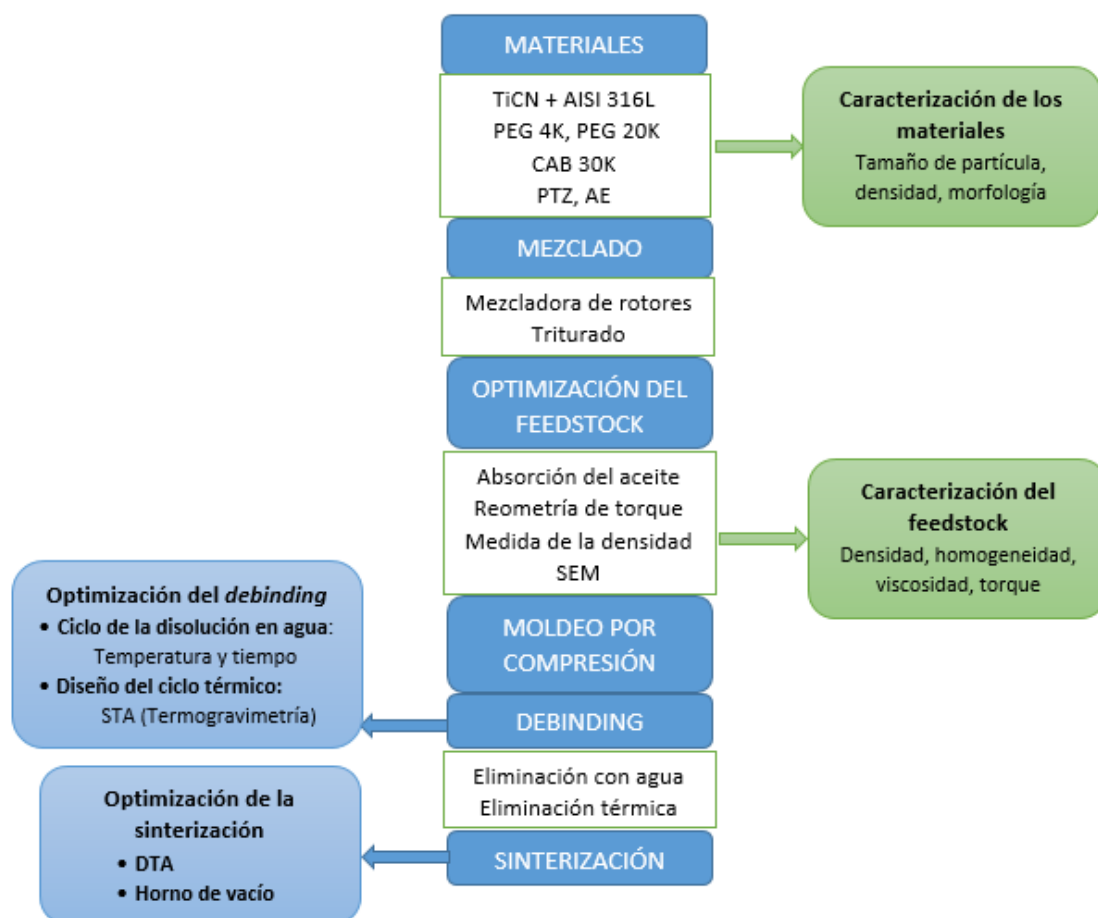


Figura 3.1. Esquema general del procedimiento experimental

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS

El material utilizado en este estudio es una mezcla de un material metálico y un cerámico. El polvo metálico es acero inoxidable AISI 316L y el cerámico es carbonitruro de titanio (TiCN). Los polvos han sido suministrados por las empresas Sandvik Osprey Powders y abcr GmbH respectivamente.

3.2.1. Acero inoxidable AISI 316L

Es un acero inoxidable austenítico. Suministrado por la empresa Sandvik Osprey Powders y, acorde a los requerimientos de las normas EN, ASTM, ASME, AMS, QQS y MILS, este acero cumple con los requisitos de las directivas europeas 1935/2004/CE y 2002/95/CE [4][5].

Es un acero tipo L, por lo que tiene un bajo contenido en carbono para tener resistencia a la sensibilización y minimizar la corrosión intergranular.

La composición del acero inoxidable AISI 316L, proporcionado por la empresa Sandvik se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición química del acero inoxidable AISI 316L [6]

Composición	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	S	P
% peso	0.03	16-18	10-14	2	1	2	0.03	0.04

Para la caracterización de los polvos de partida, se analiza la morfología y la distribución del tamaño de partícula. Para analizar la morfología, se utiliza el microscopio electrónico de barrido (MEB). El modelo que se utiliza es Philips XL-30 con filamento de wolframio.

La distribución del tamaño de partícula se obtiene mediante difracción láser con un equipo denominado Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd.), regulada por la normativa ISO 13320:2009 [7]. Con este equipo se obtiene la distribución del tamaño de partícula en volumen utilizando pequeñas cantidades de polvo.

En la Figura 3.2 se muestra la morfología y la distribución del tamaño de partícula de los polvos de acero inoxidable AISI 316L.

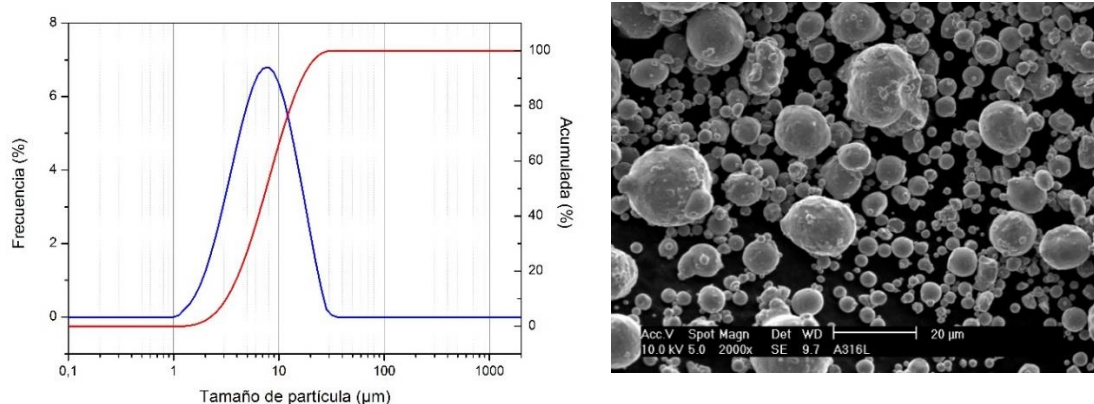


Figura 3.2. Distribución de tamaño de partícula y morfología del acero inoxidable AISI 316L

El tamaño de las partículas se encuentra entre $1.00\ \mu\text{m}$ y $31.70\ \mu\text{m}$. El valor $dv50$ es el tamaño medio de partícula y tiene un valor de $7.67\ \mu\text{m}$. En cuanto a la morfología del material se observa que las partículas son esféricas.

La densidad real del polvo se ha calculado con un picnómetro de helio Accupyc 1330. Las propiedades que se han analizado del polvo de acero inoxidable se muestran en la Tabla 3.2.

La densidad aparente se obtiene utilizando un flujómetro Hall que consta de un recipiente cilíndrico con un volumen calibrado y un embudo Carney, regulado por la normativa ASTM B964 [8]. Consiste en hacer pasar el polvo por el embudo hasta enrasar el recipiente cilíndrico y conociendo la masa de polvo y el volumen del recipiente se obtiene la densidad aparente para obtener la relación del volumen y del peso seco, en el que se incluyen los poros y los huecos. El resultado indica el grado de compactación de los polvos.

Tabla 3.2. Propiedades del acero inoxidable AISI 316L

Morfología	Esférica
Densidad real $[\text{g}\cdot\text{cm}^3]$	8.27
Densidad polvo aparente $[\text{g}\cdot\text{cm}^3]$ *	3.173
Densidad aparente $[\% \rho_{\text{real}}]$ *	38.37
Distribución del tamaño de partícula	$dv50 \approx 7.67\ \mu\text{m}$ $dv90 \approx 16.8\ \mu\text{m}$

*Datos obtenidos mediante una aproximación

Los valores de densidad real y aparente indican la capacidad de empaquetamiento de los polvos, por lo que cuanto mayor sean, mayor será su capacidad.

3.2.2. Carbonitruro de titanio

El material cerámico que se va a utilizar es el carbonitruro de titanio $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, proporcionado por la empresa abcr GmbH. La estructura cristalina que posee este material es cúbica centrada en las caras (FCC) [9] tal y como se muestra en la Figura 3.3.

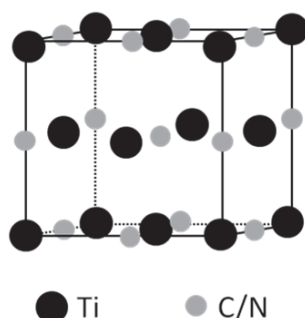


Figura 3.3. Estructura cristalina FCC del TiCN [9]

El TiCN tiene las propiedades del TiC y del TiN: alta dureza, punto de fusión y resistencia a la corrosión, la conductividad térmica y eléctrica es alta y posee excelente resistencia al desgaste [9]. La composición de este material se muestra en la Tabla 3.3 obtenida de las especificaciones técnicas del polvo.

Tabla 3.3. Composición de TiCN

Composición	C	N
% peso	9.5-10.5	10.5-11.5

La distribución del tamaño de partícula y la morfología se ha obtenido por el mismo procedimiento que el utilizado anteriormente.

En la Figura 3.4 se muestra la distribución de tamaño y su morfología.

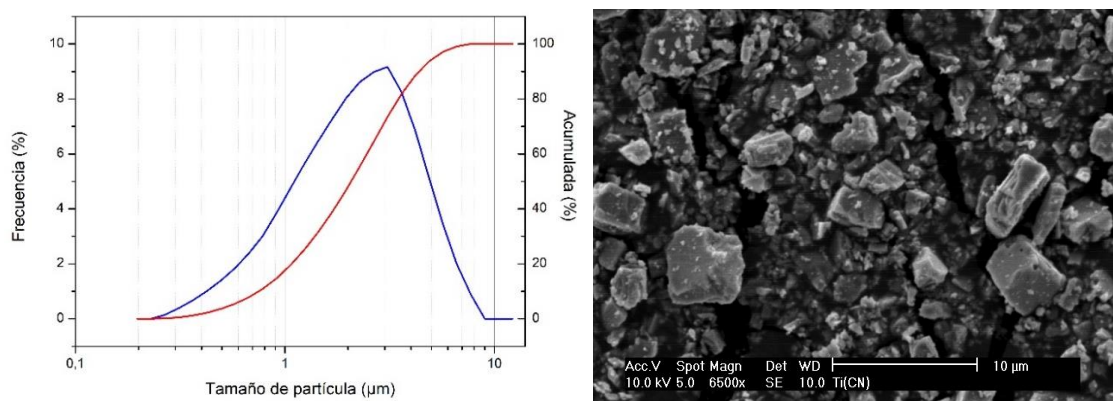


Figura 3.4. Distribución de tamaño de partícula y morfología del TiCN

El tamaño de las partículas se encuentra entre 0.23 µm y 7.80 µm. El valor dv50 es de 2.07 µm. El 18% de las partículas tienen un tamaño menor a un micrómetro. En cuanto a la morfología del material se observa que las partículas son irregulares y poseen caras angulosas.

En la Tabla 3.4 se muestran las propiedades analizadas del carbonitruro de titanio.

Tabla 3.4. Propiedades del TiCN

Morfología	Irregular y angulosa
Densidad real [g·cm ³]	5.10
Densidad polvo aparente [g·cm ³]*	0.907
Densidad aparente [% ρ _{real}]*	17.78
Distribución del tamaño de partícula	dv50≈2.07µm dv90≈4.55µm

*Datos obtenidos mediante una aproximación

3.2.3. Material metal-cerámico

El polvo de partida que se emplea es una mezcla compuesta por el material metálico y el material cerámico caracterizado previamente. La composición del polvo es la siguiente: 70% en volumen de material cerámico (TiCN) y 30% en volumen de material metálico (Acero inoxidable AISI 316L).

El polvo de partida se mezcla en la proporción cerámico-metálico (70%-30% vol.) en una túrbula (Túrbula® System Schatz T2F). Los polvos se agitan durante 4 horas para obtener una mezcla homogénea.

En la Figura 3.5 se muestra la imagen de una túrbula modelo T2F Willy A. Bachofen AG Maschinefabrik.



Figura 3.5. Túrbula T2F (Willy A. Bachofen AG Maschinefabrik)

En la Tabla 3.5 se muestran las propiedades de la mezcla analizadas por los mismos métodos que los polvos metálicos y cerámicos.

Tabla 3.5. Propiedades del AISI 316L+TiCN

Morfología	Irregular, angulosa y esférica
Densidad real [g·cm ³]	6.01
Densidad polvo vibrado [g·cm ³]*	1.253
Densidad aparente [% ρ_{real}]*	20.7

*Datos obtenidos mediante una aproximación.

En la Figura 3.6 se muestra la morfología del material obtenida por microscopía electrónica de barrido.

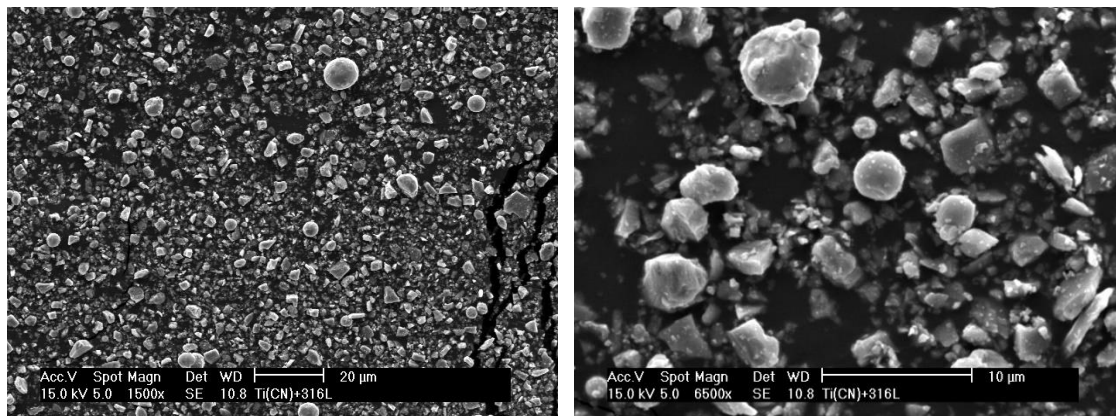


Figura 3.6. Morfología de AISI 316L+TiCN analizado mediante MEB

Se observa que las partículas de acero inoxidable AISI 316L están cubiertas por las partículas de carbonitruro de titanio y que el acero está distribuido homogéneamente.

3.2.4. Sistema ligante

Como se ha dicho en la introducción, los polímeros termoplásticos son los más empleados en la industria del moldeo por inyección de polvos ya que, tanto las piezas defectuosas en verde como los sobrantes, pueden volver a utilizarse y minimizar pérdidas y ahorrar material.

Los sistemas ligantes están formados por más de un polímero, por lo que se denominan multicomponente, y es necesario realizar varias etapas para su eliminación. Por un lado se utilizan compuestos de bajo peso molecular para proporcionar una buena fluidez y que se pueden extraer de manera sencilla con disolventes [10].

También se utilizan compuestos para proporcionar la resistencia necesaria para mantener la forma hasta la etapa de sinterización. Estos materiales se denominan *backbone polymer* [11].

El uso de aditivos es necesario como por ejemplo surfactantes para mejorar la interacción entre el sistema ligante y el polvo. También se usan antioxidantes, necesarios para retrasar el inicio de la temperatura de degradación de los polímeros de bajo peso molecular [12].

En este trabajo, los materiales que componen el sistema ligante ecológico son el polietilenglicol (PEG), que es un polímero soluble en agua y el acetato butirato de celulosa (CAB) que funciona como *backbone*.

El término “ecológico” que se describe en el título de este Trabajo Fin de Grado se debe a que el PEG se disuelve con agua, eliminando el uso de disolventes nocivos para la salud y el medio ambiente. También se evita el uso de polímeros que son derivados del petróleo y se utiliza el acetato butirato de celulosa (CAB).

A continuación, se describen cada uno de los polímeros que se utilizan en este trabajo.

Acetato-Butirato de Celulosa (CAB): es un biopolímero termoplástico producido a partir de materias primas como la madera o el algodón. Fue introducido en la década de los 40. Es un material más resistente que el Acetato de Celulosa (CA) pero es insoluble en agua y su densidad es menor. Es un material rígido y con unas buenas propiedades mecánicas [13]. En la Figura 3.7 se representa la fórmula química del CAB.

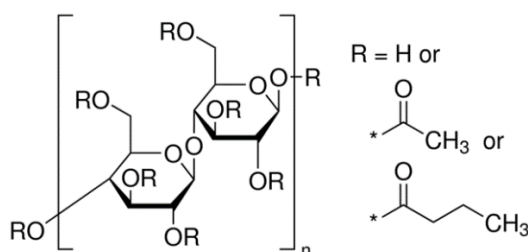


Figura 3.7. Fórmula química del CAB (Sigma-Aldrich)

En la figura se observan tres grupos funcionales: hidroxil, acetil y butiril. Para este estudio, se utiliza el CAB 30K proporcionado por la empresa Eastman. Las propiedades de este material se muestran en la Tabla 3.6:

Tabla 3.6. Propiedades del CAB

Densidad [g/cm ³]	1.25
Peso Molecular [g/mol]	30000
Temperatura de fusión [°C]	195-200
Color	Blanco

Polietilenglicol (PEG): es un polímero termoplástico cuya estructura química se muestra en la Figura 3.8. La fórmula química es (C₂H₄O)_n·H₂O. Este material es soluble en agua, metanol, benceno y diclorometano, y el punto de fusión es bajo. Dependiendo

del peso molecular, las propiedades físicas son diferentes. Se utiliza mayoritariamente en la industria química y médica [14].



Figura 3.8. Fórmula química general del PEG [14]

El PEG posee baja toxicidad pero contiene impurezas tóxicas como el óxido de etileno y el 1,4-dioxano [15]. Material proporcionado por la empresa Sigma Aldrich Chemistry. Para este estudio se utiliza el PEG 4K y el PEG 20K cuyas propiedades se resumen en la Tabla 3.7 y Tabla 3.8 respectivamente.

Tabla 3.7. Propiedades del PEG 4K

Densidad [g/cm ³]	1.22
Solubilidad [mg/ml]	50
Peso Molecular [g/mol]	4000
Temperatura de fusión [°C]	62-65
Color	Blanco

Tabla 3.8. Propiedades del PEG 20K

Densidad [g/cm ³]	1.22
Solubilidad [mg/ml]	50
Peso Molecular [g/mol]	20000
Temperatura de fusión [°C]	63-66
Color	Blanco

Ácido Esteárico: también denominado ácido octadecanoico, suministrado por la empresa Acros Organics cuya fórmula química es C₁₈H₃₆O₂ y su fórmula molecular se muestra en la Figura 3.9. Este aditivo se utiliza como surfactante para mejorar la interacción entre el polvo y el sistema ligante. Su temperatura de fusión es de 69 °C y su peso molecular de 284.47 g/mol.

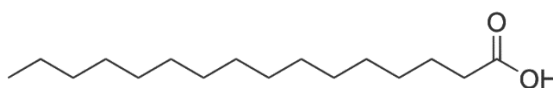


Figura 3.9. Fórmula química del ácido esteárico (Acros Organics)

Fenotiacina: el nombre según la IUPAC 10H-fenotiacina cuya fórmula química es C₁₂H₉NS y su fórmula se muestra en la Figura 3.10. Suministrado por la empresa Sigma Aldrich. Aditivo utilizado como antioxidante para retrasar el inicio de la temperatura de degradación de los polímeros. Su peso molecular es 199.27 g/mol.

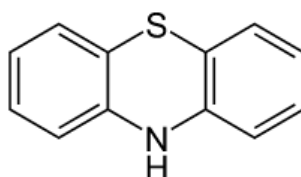


Figura 3.10. Fórmula química de PTZ (S. Aldrich)

3.3. PREPARACIÓN DEL FEEDSTOCK

Para realizar la preparación del *feedstock* se utilizó una mezcladora de rotores denominado reómetro de torque modelo Haake PolyLab QC como el que se muestra en la Figura 3.11. El equipo citado está formado por dos rotores cuyo sentido de giro es opuesto en el interior de una cámara cerrada de 69 cm³ de volumen, pudiendo alcanzar una temperatura máxima de 450 °C. La velocidad angular de los rotores se puede regular y está comprendida en un rango entre 10 y 100 r.p.m. En el momento que se está realizando la mezcla se puede visualizar y registrar el par de torsión (torque) y la temperatura a la que se está trabajando.



Figura 3.11. Mezcladora de rotores Haake PolyLab QC y diferentes husillos (RHL Service)

Todos los elementos tienen un recubrimiento de nitruro de titanio, que es un material cerámico extremadamente duro para evitar su desgaste en el momento que están en contacto con los polvos metálicos y cerámicos.

El valor del par se refiere a la resistencia que debe ejercer el equipo para realizar la mezcla de los componentes en el interior de la cámara y se mide en Nm. Con este parámetro se pueden realizar comparaciones entre los distintos materiales ya que es proporcional a la viscosidad. Para ello es necesario que todas las mezclas se realicen bajo las mismas condiciones y el mismo procedimiento.

Para realizar el experimento con seguridad, en el proceso de mezclado, la cámara se llena un 70%, de manera que la cantidad de *feedstock* debe ocupar 48 cm³.

El procedimiento seguido es el siguiente:

Primero, se introduce el sistema ligante, previamente mezclado en un recipiente externo en la cámara, hasta su fusión. Tras un breve periodo de tiempo se añade el polvo metálico y cerámico junto con el ácido esteárico para evitar la degradación de los polvos. Tras haber realizado todos estos pasos se baja el pistón del equipo y se espera hasta que el valor del torque se estabiliza y es constante, en este momento se puede asumir que la mezcla es homogénea.

Los parámetros de trabajo del equipo son los siguientes: temperatura 160 °C, se elige esta temperatura ya que es superior a la temperatura de fusión de todos los materiales del sistema ligante, pero inferior a su temperatura de degradación. La velocidad de giro es de 50 r.p.m. Cada ensayo tiene una duración de 60 minutos [1].

Una vez realizada la mezcla, el *feedstock* que se ha obtenido, se granula en un molino de corte Retsch (Biometa).

Una vez granulado, se mide la densidad de todas las muestras obtenidas en el picnómetro de helio (Accupyc 1330) para obtener la densidad experimental y, posteriormente, compararla con la densidad teórica.

Por último, las muestras se observan en el MEB (Microscopio Electrónico de Barrido), para obtener imágenes de la muestra y poder visualizar si se han recubierto correctamente con el sistema ligante. Antes de realizar la observación en el MEB, las muestras deben cumplir dos condiciones: ser conductoras y estar secas [16]. Para hacer la muestra conductora se realiza un recubrimiento de oro.

3.4. OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA DE POLVO

En el proceso de moldeo por inyección de polvos, la optimización de la carga del polvo metal-cerámico es fundamental. Para ello se requiere un *feedstock* con una alta carga de polvo para obtener piezas con un alto grado de densificación. Una carga de polvo excesiva, provoca problemas de fluidez del *feedstock* y, posteriormente, conducen a complicaciones en la etapa de inyección. En esta situación el sistema ligante es insuficiente y se producen huecos dando lugar a porosidad.

Por el contrario, si la carga de polvo es escasa se puede favorecer la separación del polvo y el ligante, y se pueden producir heterogeneidades en la pieza.

Con la carga crítica de polvo, se alcanza el máximo empaquetamiento de las partículas y, el espacio libre que hay, es ocupado por el sistema ligante. Con esta carga no se consiguen las propiedades reológicas apropiadas para realizar la posterior inyección. Por ello es necesario obtener la carga óptima de polvo. Normalmente está comprendida en un rango entre un 2-5% menor que la carga crítica, incluso puede ser menor [17][18].

En la Figura 3.12 se muestra un esquema de los distintos estados del *feedstock* en función de la carga de polvo.

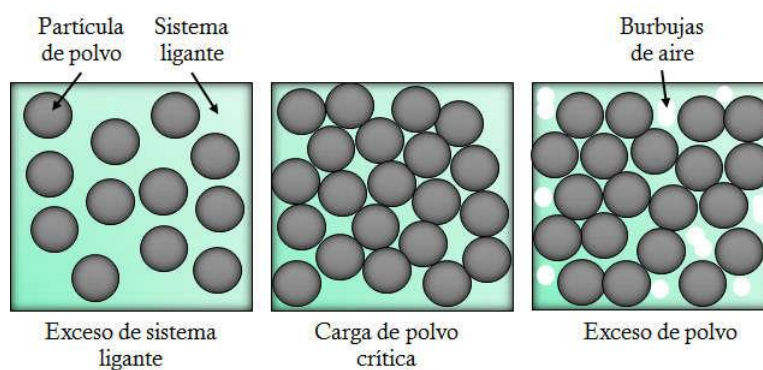


Figura 3.12. Estados del *feedstock* con respecto a la carga de polvo [2]

Para obtener la carga óptima de polvo en el *feedstock* se han utilizado diferentes técnicas: el método de absorción de aceite, reometría de torque, medida de la densidad y análisis mediante microscopía electrónica de barrido.

3.4.1. Método de absorción del aceite

Es necesario conocer la cantidad mínima de líquido capaz de mojar completamente a los polvos para proporcionar la fluidez suficiente a la mezcla. Con el método de absorción del aceite se obtiene la mínima cantidad de sistema ligante que es necesario

para poder cubrir las partículas de polvo y rellenar los huecos que hay entre ellas [19]. Se calcula la carga crítica de polvo en volumen del sistema ligante, utilizando la reometría de torque y como sistema ligante, aceite.

Se introducen los polvos en la cámara y se adiciona el aceite en pequeñas cantidades poco a poco, controlando el volumen que se adiciona y el tiempo. En el momento que se adiciona el líquido, en este caso aceite vegetal al volumen de polvo, se debe controlar el torque durante el mezclado ya que, al añadir pequeñas dosis de aceite, el torque va aumentando. En el momento que se homogeniza la mezcla, el torque disminuye hasta que se obtiene un valor estable.

El incremento del torque se debe a que una parte del aceite permanece entre las partículas, estableciéndose regiones aglomeradas. Se van rellenando los huecos entre partículas a medida que se van rompiendo los aglomerados. La subida del torque se debe a que la energía necesaria para romperlos aumenta [19].

La torsión ejercida por los husillos hace que se rompan los aglomerados, hasta llegar a un punto de equilibrio en el que el valor del torque es estable. El momento en el que se produce el máximo torque, se debe a que la cantidad máxima permisible de aceite ha llegado al límite. En el instante que se añade más cantidad de aceite, el valor del torque sufre una caída y se concluye que se ha excedido con el líquido admisible en la mezcla [19].

En la Figura 3.13 se muestra, a modo de ejemplo, una gráfica de un reograma que se obtiene por el método de absorción del aceite indicando la carga crítica en volumen de polvo (CCVC point).

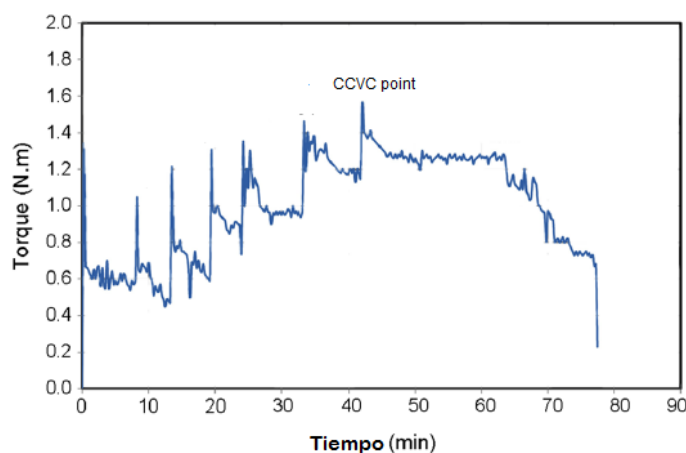


Figura 3.13. Reograma obtenido por el método de absorción del aceite [20].

Con este método se calcula el volumen mínimo de sistema ligante que es necesario para poder recubrir las partículas de polvo y ocupar los huecos que hay entre ellas. El procedimiento a seguir es el siguiente:

- Paso 1: introducir un volumen de polvo conocido en la cámara de la mezcla a la temperatura ambiente y velocidad de giro constante.
- Paso 2: añadir volúmenes de aceite vegetal cada cierto periodo de tiempo.
- Paso 3: observar la gráfica del torque para saber cuál es la cantidad máxima de aceite a echar.
- Paso 4: a través de la ecuación (3.1) se calculará la carga crítica en volumen de polvo.

$$CCVP = \frac{V_P}{V_P + V_A} \quad (3.1)$$

Siendo V_P , el volumen de polvo que se ha añadido inicialmente y V_A es el volumen de aceite en el momento que se ha alcanzado el máximo torque.

El estudio de este trabajo se realiza con un volumen de polvo de 16.67 cm³ en la mezcladora, a 40 r.p.m., y añadiendo 0.5 ml de aceite vegetal cada 5 minutos.

3.4.2. Estudio de la reometría de torque

Este método es un estudio que se realiza en la mezcladora de doble husillo y, simultáneamente se preparan los *feedstocks* con diferente carga de polvo en volumen.

El método de la reometría de torque es muy importante para poder analizar la carga óptima de la mezcla. Se realiza la mezcla con distintos porcentajes de carga para compararlos. La viscosidad y la homogeneidad pueden ser relacionadas con el torque obtenido del *feedstock*.

Al aumentar la carga de polvo, normalmente aumenta el torque, es decir, depende de la carga de polvo. En el momento que se llega a la carga crítica las curvas no son estables, eso indica que la mezcla no se llega a homogeneizar. En cambio, cuando el torque se mantiene en un valor constante sí que lo llega a hacer. Dependiendo del valor que se obtenga del torque, se podrá observar si el *feedstock* posee buena fluidez o no (valores de torque alto indican alta viscosidad, en cambio si el torque es bajo, esto indica buena fluidez) [21].

En la Figura 3.14 se observa un ejemplo de las gráficas realizadas por reometría de torque con distintos porcentajes de carga.

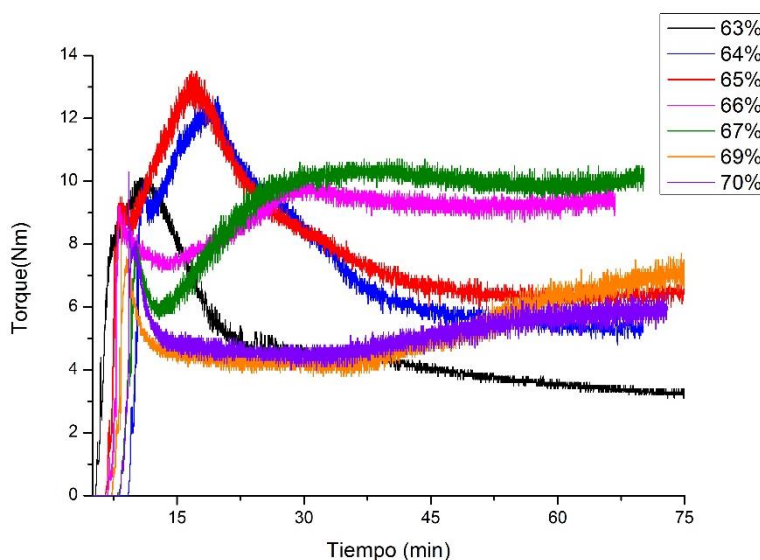


Figura 3.14. Ejemplo de la evolución de las curvas del torque

El ensayo se realizó con diferentes cargas de polvo por debajo y por encima de la carga crítica obtenida mediante el método de absorción del aceite para evaluar los efectos del par. El proceso se llevó a cabo a una temperatura de 160°C y a una velocidad de giro de los rotores constante de 50 r.p.m.

3.4.3. Medida de la densidad

Este método consiste en medir la densidad de los *feedstocks*. Se compara la densidad experimental (medidas con un picnómetro de helio), en función de la carga de polvo, con la densidad teórica (se obtiene mediante la regla de las mezclas). Al aumentar la carga de polvo, debe incrementarse la densidad de las mezclas de forma lineal. En el momento que se supera la carga crítica de polvo, hay un cambio en la densidad. Al superar el valor de la carga crítica, el ligante no es suficiente para rellenar los huecos entre partículas y se generan poros [22].

Para calcular la carga crítica, los valores de la densidad experimental que sean bastante diferentes a los de la teórica, producirán un cambio en la pendiente, lo que indica falta de homogeneidad y ese valor se tomará como el crítico.

El procedimiento se realiza de la siguiente manera: se realiza la medida de la densidad, en un picnómetro, de tres partes diferentes de cada *feedstock* que se ha preparado, tras ello, se compara con la densidad teórica obtenida, con la ecuación (3.2).

$$\rho_{\text{Mezcla}} = \rho_{\text{polvos}} \cdot \chi_{\text{polvos}} + \rho_{\text{ligante}} \cdot \chi_{\text{ligante}} \quad (3.2)$$

Siendo “ ρ ”, la densidad de la mezcla de los polvos y sistema ligante, y χ la fracción volumétrica del polvo y del sistema ligante.

En la Figura 3.15. se muestra una gráfica, a modo de ejemplo, de los valores teóricos y experimentales de la densidad de una mezcla en función de la carga de polvo.

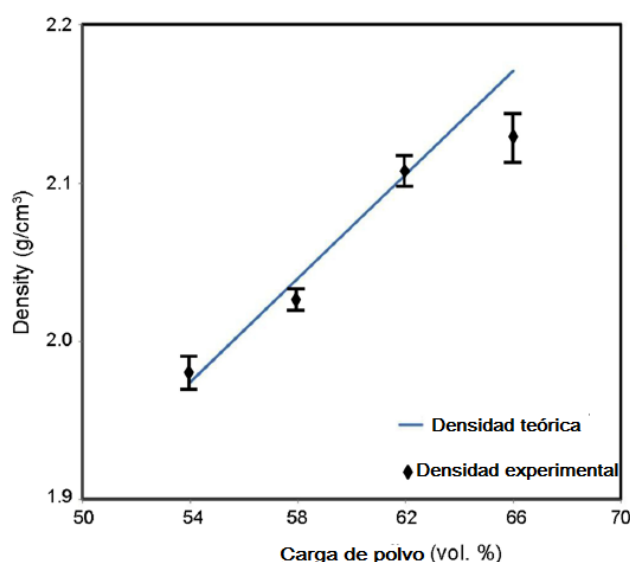


Figura 3.15. Método de la medida de la densidad [20]

3.4.4. Caracterización mediante MEB

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es una herramienta que permite mostrar información procedente de la superficie de la muestra. Se puede considerar un ensayo no destructivo, ya que se necesita una porción de muestra muy pequeña.

A través de este equipo se pueden obtener datos utilizando [23]:

- Detector de electrones secundarios: se obtienen imágenes de la superficie en alta resolución.
- Detector de electrones retrodispersados: se obtienen también imágenes de la superficie, pero de menor resolución.
- Detector de rayos X (EDS): con esta opción se obtiene un espectrograma en el que se puede observar la composición química de la muestra. La ventaja radica en que se obtienen imágenes de la composición y topografía de la superficie.
- Detector de rayos X (WDS).
- Detector de electrones retrodispersados difractados (BSED).

Las muestras preparadas, se deben recubrir con una fina película de oro para que sea conductora.

Antes de utilizar este equipo hay que preparar las muestras. Se preparan dos tipos de muestras. El polvo granceado y las muestras embutidas en frío.

El polvo se adhiere sobre un soporte de superficie circular utilizando una cinta de carbono de doble cara adhesiva que se pega tanto al soporte como a la muestra. Tras haber adherido el polvo al soporte, se debe hacer conductor, ya que esta muestra no lo es. Se aplica una capa de oro para poder comenzar a utilizar el microscopio.

En la Figura 3.16 se muestra el soporte con el polvo adherido a la cinta de carbono y recubierto con una fina capa de oro.

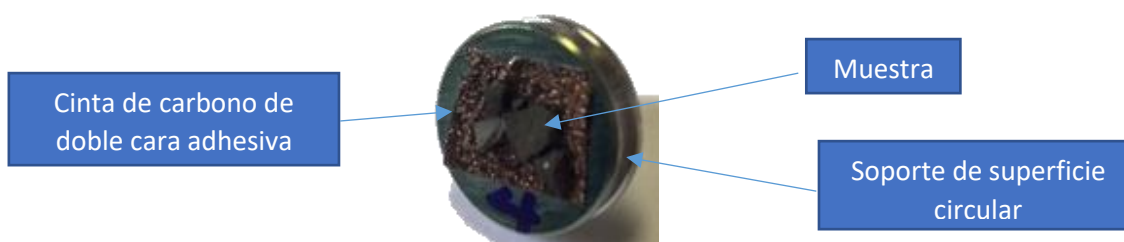


Figura 3.16. Muestra del polvo con recubrimiento de oro

Las muestras embutidas se preparan mediante una embutición en frío con una resina bicomponente que cura a temperatura ambiente, proporcionado por la empresa Struers. Los pasos para realizar la embutición son los siguientes:

- Se realiza la mezcla de la resina y el endurecedor en proporción 3:1 en peso. El color obtenido al realizar la mezcla es verde.
- En un molde se introduce primero el *feedstock* y se vierte la mezcla resina-endurecedor, sobre el molde, con cuidado porque es una reacción exotérmica, y en el momento en el que se ha mezclado comienza a endurecer.
- Se deja curar aproximadamente 20 minutos y se extrae del molde. El resultado obtenido es el mostrado en la Figura 3.17.

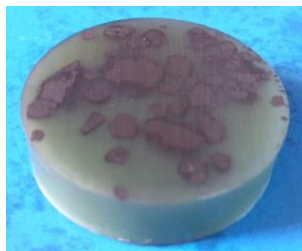


Figura 3.17. Muestras embutidas en frío

Tras haber realizado la embutición en frío, el siguiente paso es desbastar la muestra obtenida para eliminar los relieves y los poros que se hayan podido producir y poder observar las muestras correctamente. Para ello se utiliza papel de SiC de grano 180, 360, 600 y 1000.

3.5. MOLDEO POR COMPRESIÓN

Las inyectoras disponibles en el laboratorio no disponen de un recubrimiento adecuado para trabajar con materiales abrasivos como el carbonitruro de titanio. Por tanto, se hace necesario conformar las piezas utilizando otro proceso. Las piezas se conformaron mediante moldeo por compresión.

Tras finalizar el proceso de optimización de carga de polvo, y habiendo descartado los *feedstocks* que puedan provocar problemas en la inyección o tras la eliminación del sistema ligante, se realiza un estudio preliminar de las características y parámetros del moldeo por compresión en caliente con una prensa automática de montaje OPAL 460 utilizada en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC). Este equipo fabrica pastillas de máximo 50 mm de diámetro, definiendo los parámetros de temperatura, fuerza, tiempo de calentamiento y enfriamiento, y el modo de enfriamiento. Para la fabricación de las piezas se utiliza un molde de acero. En la Figura 3.18 se muestra el equipo utilizado para el moldeo de las piezas.



Figura 3.18. Prensa automática de montaje en caliente OPAL 460 (CENIM-CSIC)

3.6. ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE

La eliminación del sistema ligante se lleva a cabo mediante dos etapas: la primera etapa es la eliminación por disolvente y la segunda etapa es la eliminación por un proceso térmico. Esta etapa de eliminación del sistema ligante es muy importante y crítica, ya que en esta etapa se elimina por completo el sistema ligante y queda, únicamente el polvo metal-cerámico (pieza en marrón). En esta etapa pueden aparecer defectos, distorsiones o, incluso ocurrir desmoronamiento del polvo.

Los sistemas ligantes que se utilizan en este Trabajo Fin de Grado son el polietilenglicol 4K y 20K, el acetato butirato de celulosa (CAB 30K) y aditivos. Los dos primeros materiales son solubles en agua, y se eliminan en la primera etapa con disolventes, en este caso al ser un material ecológico, se eliminan mediante agua. El CAB 30K se elimina por degradación térmica ya que éste es insoluble en agua.

Los dos materiales, PEG y CAB, se podrían eliminar en una sola etapa térmica. La ventaja de realizarlo en dos etapas (disolvente+ ciclo térmico), radica en reducir el tiempo del proceso, un ahorro en costes de energía, reducción de impurezas o trazas del sistema ligante en el material sinterizado y reducción de emisiones de CO₂.

3.6.1. Eliminación con agua

Es la primera etapa de la eliminación del sistema ligante, el polietilenglicol, soluble en agua. Esta técnica se utiliza para extraer el PEG 4K y PEG 20K. Tras su eliminación se crean poros en la pieza, que posteriormente, en la etapa de eliminación térmica, facilitan la salida del material restante.

El método para realizar la extracción del disolvente es la extracción por inmersión, ya que es el método más simple y económico para la extracción del polietilenglicol. Tras la elección del método de extracción es necesario optimizar los parámetros del proceso como la temperatura del agua y de la probeta, la agitación, el tiempo de inmersión de las probetas, y el tiempo y temperatura de secado posterior.

La temperatura del agua viene condicionada por la temperatura a la que empieza a evaporarse el agua a la presión atmosférica. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en tesis doctorales anteriores a este estudio [1], se conoce que a mayor temperatura, la cinética de eliminación es mayor, pero puede provocar la aparición de deformaciones o defectos en la pieza. La eliminación del polietilenglicol se realiza a dos temperaturas: 24°C y 60 °C.

El tiempo es un factor importante en esta etapa, ya que es necesario que el agua penetre por completo en la pieza para eliminar la mayor cantidad de PEG. Una vez introducida la pieza en agua destilada durante el tiempo estimado, es necesario secar la pieza para eliminar el agua absorbida.

El porcentaje que se elimina de PEG se puede calcular de dos maneras:

- Utilizando las ecuaciones 3.3 y 3.4, que consideran la variación en la masa de las probetas.

$$m_{PEG} = \frac{m_o \cdot \%PEG}{100} \quad (3.3)$$

$$\%PEG_{Eliminado} = \frac{m_o - m_f}{m_{PEG}} \cdot 100 \quad (3.4)$$

m_o es la masa inicial de la probeta, m_f es la masa final de la probeta una vez sumergida en agua y secada, %PEG el porcentaje en peso de PEG en la mezcla y m_{PEG} es la masa de PEG en la pieza.

- Mediante estudios de termogravimetría utilizando análisis térmico simultáneo (STA).

El equipo utilizado para realizar el análisis es un STA 6000 de la marca PerkinElmer, con atmósfera protectora de Argón compuesto por un analizador DSC/TGA, un equipo de refrigeración y un PC.

Se obtiene una curva de calorimetría diferencial de barrido (DSC), en la que se representa el flujo de calor normalizado (Heatflow) en función de la temperatura. Se detectan flujos endotérmicos o exotérmicos de calor y se puede asociar con una pérdida o ganancia de masa que se refleja en una curva de termogravimetría (TG).

Los parámetros que se necesitan conocer son la temperatura, el tiempo y la velocidad de calentamiento. Previamente a la introducción de las muestras en el horno de debinding térmico, es preciso conocer los parámetros óptimos para realizar la etapa con el mayor éxito. Por medio del STA se puede conocer también la temperatura óptima para la degradación del polímero.

3.6.2. Eliminación térmica

Una vez eliminado la mayor parte del polietilenglicol de la pieza, se lleva a cabo la eliminación del acetato butirato de celulosa (CAB), insoluble en agua, y del resto del sistema ligante, utilizando un ciclo térmico programado con los parámetros obtenidos con el STA.

Programado el ciclo térmico para la etapa de eliminación del resto del sistema ligante, se introducen las muestras en un horno, modelo GD-DV-50 en atmósfera de argón.

Tras la eliminación del sistema ligante de la pieza se obtiene lo que se denomina "*pieza en marrón*", la cual no se puede caracterizar debido a la fragilidad de la pieza en este momento al contener demasiada porosidad y puede desmoronarse.

3.7. SINTERIZACIÓN

El primer paso para realizar la etapa de sinterización consiste en realizar un estudio de calorimetría de los materiales utilizados durante el desarrollo del Trabajo Fin de Grado y ver las condiciones a las que se produce el cambio de fase de la matriz metálica. El objetivo es mojar todas las partículas del material cerámico para lo cual es necesario obtener la temperatura óptima de fusión del acero inoxidable AISI 316L.

Este estudio se realiza mediante análisis térmico diferencial (DTA), en un equipo SETSYS Evolution (Bonsai Advanced Technologies) mostrado en la Figura 3.19, para reconocer e identificar las transformaciones que ocurren en el material al aumentar la temperatura.



Figura 3.19. TGA-DTA SETSYS (Seratam Inc.)

Del estudio calorimétrico se obtienen los parámetros para realizar la sinterización en el horno de vacío. Es importante realizar la sinterización inmediatamente después de haber hecho el *debinding* para evitar el desmoronamiento de las piezas. El horno utilizado para la sinterización es un horno de alto vacío, mostrado en la Figura 3.20.



Figura 3.20. Horno de alto vacío para sinterizar, marca Edwards

3.8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. A. Clemente, "Diseño y desarrollo de sistemas ligantes ecológicos para moldeo por inyección de polvos como una nueva ruta de procesamiento del circón," Tesis Doctoral UC3M, abril 2016.
- [2] A. Paez Pavón, "Desarrollo y optimización del proceso de Moldeo por Inyección de Metales," Tesis Doctoral UC3M, diciembre 2016.
- [3] P. Alvaredo Olmos, "Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe: estudio de la composición, microestructura y propiedades," Tesis Doctoral UC3M, noviembre 2012.
- [4] DIRECTIVA 2002/95/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO DE 27 de enero de 2003, *sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos*. Disponible: <https://www.boe.es/doue/2003/037/L00019-00023.pdf>
- [5] Acerinox, "Acero inoxidable austenítico al Cr-Ni-Mo ACX 240," pp. 1–2. Disponible: <https://www.cedinox.es/opencms901/export/sites/cedinox/.galleries/fichas-tecnicas-tipos-espaol/ACX240.pdf>
- [6] Irestal Group, "Tabla de características técnicas del acero Inoxidable." Disponible: <http://data.irestal.com/files/files/2012030204152933979.pdf>
- [7] International Organization for Standardization, *ISO 13320:2009. Particle size analysis. Laser diffraction methods*. 2009.
- [8] ASTM International, *ASTM B964-Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the Carney Funnel*. .
- [9] G. Levi, W. D. Kaplan, and M. Bamberger, "Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN)," *Mater. Lett.*, vol. 35, no. 5–6, pp. 344–350, 1998.
- [10] J. Hidalgo, C. Abajo, A. Jiménez-Morales, and J. M. Torralba, "Effect of a binder system on the low-pressure powder injection moulding of water-soluble zircon feedstocks," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 15–16, pp. 3185–3194, 2013.
- [11] B. Levenfeld, A. Várez, L. Castro, and J. M. Torralba, "Processing of P/M M2 high speed steels by mould casting using thermosetting binders," *J. Mater. Process. Tech.*, vol. 119, no. 1–3, pp. 1–6, 2001.
- [12] W. J. Tseng, "Influence of surfactant on rheological behaviors of injection-molded alumina suspensions," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 289, no. 1–2, pp. 116–122, 2000.
- [13] L. Petersson, A. P. Mathew, and K. Oksman, "Dispersion and properties of cellulose nanowhiskers and layered silicates in cellulose acetate butyrate nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, no. 4, pp. 2001–2009, 2009.
- [14] Tecnología de plásticos, "Polietilenglicol (PEG)," 2013. Disponible: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2013/06/peg.html>.
- [15] F. A. Andersen, "Reproductive and developmental toxicity of ethylene glycol and its ethers," *Int. J. Toxicol.*, vol. 18, no. 2, pp. 53–67, 1999.
- [16] S. de M. Electrónica, "Preparación de muestras para el microscopio de barrido," *Univ. Politécnica de Valencia*.

- [17] J. M. Contreras, A. Jiménez-Morales, and J. M. Torralba, "Experimental and theoretical methods for optimal solids loading calculation in MIM feedstocks fabricated from powders with different particle characteristics," vol. 53, pp. 34–40, 2010.
- [18] L. C. Martínez, J. M. Torralba, B. Levenfeld, and E. Rincón, "Moldeo por inyección de metales. Estado actual," 2005.
- [19] J. J. Reddy, M. Vijayakumar, T. R. R. Mohan, and P. Ramakrishnan, "Loading of solids in a liquid medium: Determination of CBVC by torque rheometry," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 16, no. 5, pp. 567–574, 1996.
- [20] H. K. & A. A. Y. H. Abdoos, "Torque rheometry and rheological analysis of powder polymer mixture for aluminum powder injection molding," *Iran. Polym.*, vol. 23, no. October, pp. 745–755, 2014.
- [21] F. M. Barreiros and M. T. Vieira, "PIM of non-conventional particles," *Ceram. Int.*, vol. 32, no. 3, pp. 297–302, 2006.
- [22] R. M. German, *Powder Injection Molding*. Metal Powder Industries Federation (1990), 1990.
- [23] S. de M. E. UPV, "Microscopia electrónica de barrido," *Universidad Politécnica de Valencia*.
Disponible: <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html>.

4. MEMORIA DE RESULTADOS

4.1. INTRODUCCIÓN	61
4.2. OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA DE POLVO.....	61
4.2.1. MÉTODO DE ABSORCIÓN DEL ACEITE	62
4.2.2. ESTUDIO DE LA REOMETRÍA DE TORQUE	63
4.2.3. MEDIDA DE LA DENSIDAD	66
4.2.4. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE SEM	68
4.3. MOLDEO POR COMPRESIÓN	70
4.4. ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE	71
4.4.1. ELIMINACIÓN CON AGUA.....	71
4.4.2. ESTUDIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS.....	73
4.5. SINTERIZACIÓN	77
4.5.1. ESTUDIOS DE LOS PARÁMETROS DE SINTERIZACIÓN.....	77
4.5.2. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA SINTERIZACIÓN	79

4.1. INTRODUCCIÓN

Durante la fase experimental, se realiza el estudio de la optimización del *feedstock* (polvo metal-cerámico en proporciones 70-30% vol. y del *binder* ecológico formado por un polímero de alto peso molecular (CAB 30K) y otros de bajo peso molecular (PEG 4K y PEG 20K)). Tras realizar los ensayos del método de absorción del aceite, el estudio de la reometría de torque, y del método de la medida de la densidad para determinar la carga crítica y las posibles cargas óptimas, se analiza, mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), la superficie de las muestras y se observan las posibles fracturas y/o porosidad, la distribución homogénea del *binder*/polvo, y otras características que se detallan más adelante. Es muy importante conocer la carga óptima para el éxito en posteriores etapas (inyección, *debinding* y sinterización). Por ejemplo, en el *debinding*, a la hora de eliminar el sistema ligante pueden aparecer defectos, o incluso, se puede perder la forma de la pieza.

Se seleccionan tres composiciones del *feedstock*, tras haber realizado los estudios de optimización de la carga de polvo. Después, se conforman mediante moldeo por compresión, piezas a las que, posteriormente, se les realizará un estudio de *debinding* y sinterización. Para el conformado de las distintas piezas se utiliza una prensa automática de montaje en caliente.

Una vez obtenidas las piezas de las tres composiciones diferentes, se realiza la etapa de *debinding*. El empleo de un sistema ligante multicomponente posibilita su eliminación en más de una etapa, disminuyendo el tiempo del proceso y favoreciendo el ahorro en costes. La primera etapa de eliminación se produce utilizando agua, la segunda etapa se realiza mediante una degradación térmica. En esta etapa, la aparición de defectos es muy probable, por eso se considera esta etapa como crítica.

La última etapa del proceso es la sinterización. Es un proceso importante ya que las piezas obtenidas alcanzan un alto grado de densificación y se forma el cermet. Los parámetros importantes en este proceso son la temperatura de sinterización, el tiempo de sinterización y la atmósfera. La calidad de las piezas y del proceso se mide mediante la densidad y la contracción de la pieza.

4.2. OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA DE POLVO

Esta etapa del proceso del moldeo por inyección de polvos es muy importante. La determinación de la carga óptima de polvo es clave, ya que determina si el resto de etapas son viables. La viscosidad es un parámetro clave para el moldeo de la pieza y para mantener la misma forma y evitar el desmoronamiento de la pieza en el momento de la eliminación del ligante. Un *feedstock* óptimo proporciona muy buenas propiedades tras la etapa de sinterización.

Realizando el ensayo del método de absorción del aceite, se obtiene una primera carga crítica y, con ella, se realiza el estudio de la reometría de torque, en el que aparte de obtener la carga crítica de polvo y las posibles cargas óptimas, se fabrica el *feedstock* de cada porcentaje que se estudia. Tras obtenerlo, se tritura y se mide la densidad de los polvos de las mezclas, utilizando el método de la medida de la densidad. Por último, se analiza, mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

4.2.1. Método de absorción del aceite

Debido a la baja densidad de polvo aparente, el estudio de este trabajo se realiza llenando la cámara un 24%, con un volumen de la mezcla del polvo de 16.5 cm^3 en la mezcladora, a 40 r.p.m., y añadiendo 0.5 ml de aceite vegetal cada 5 minutos para realizar el ensayo lo más exacto posible.

En la Figura 4.1 se muestra el reograma obtenido mediante el método de absorción del aceite utilizando la mezcla de polvo cerámico y metálico. El reograma representa el torque que ejerce la mezcla sobre los husillos cuando se adiciona aceite en función del tiempo. Este método es bastante sencillo para obtener la carga crítica de polvo. El procedimiento consiste en adicionar aceite vegetal a la mezcla del polvo para rellenar los huecos existentes y recubrir las partículas.

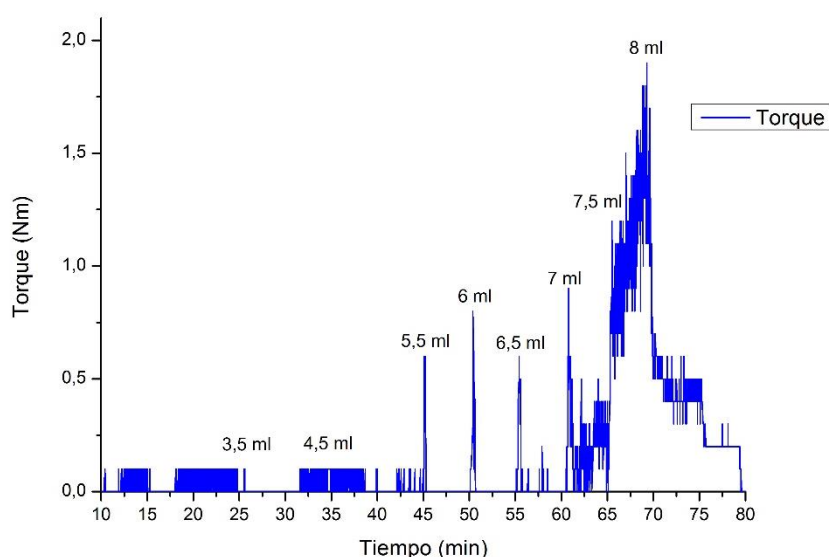


Figura 4.1. Reograma de la mezcla de polvo a través del método de absorción de aceite.

En la Tabla 4.1 se representa la adición de aceite a lo largo del tiempo.

Tabla 4.1. Adición de aceite durante el ensayo

Tiempo (min)	Aceite (ml)	Acumulado (ml)
5	0.7	0.7
10	1.4	2.1
15	0.4	2.5
20	0.5	3
25	0.5	3.5
30	0.5	4
35	0.5	4.5
40	0.5	5
45	0.5	5.5
50	0.5	6
55	0.5	6.5
60	0.5	7
65	0.5	7.5
70	0.5	8
75	0.25	8.25
80	0.25	8.5

El torque (par de torsión) aumenta debido a que se forman aglomerados que provocan una resistencia a los rotores. La energía que se necesita para romper los aglomerados es, cada vez mayor conforme se agrega aceite y se forman más aglomerados, por eso el valor del torque aumenta. Cuando los aglomerados comienzan a desaparecer, es el momento en el que todas las partículas del polvo se mojan con el aceite y el torque sufre entonces una disminución brusca.

En la figura se observa un aumento progresivo del torque hasta el momento en el que se adiciona la cantidad de 8 ml. A partir de aquí, se produce una caída brusca del torque, se debe a que las partículas están mojadas con el aceite, por lo que no hay aglomerados que ejerzan presión. En este momento se alcanza el volumen de aceite necesario para mojar las partículas y se puede calcular la carga crítica de polvo.

Utilizando la Ecuación 3.1 del capítulo de materiales y procedimiento experimental, se obtiene la carga crítica de polvo.

$$CCVP(\%) = \frac{V_P}{V_P + V_A} = \frac{16.5}{16.5 + 8} = 67 \% \quad (3.1)$$

Se obtiene un valor del 67% vol. de carga de polvo. Dicho resultado es útil para preparar los *feedstocks* utilizando la reometría de torque, y analizar el valor de la carga crítica y obtener posibles cargas de polvo óptimas.

4.2.2. Estudio de la reometría de torque

La reometría de torque es el método que más se emplea para estudiar la carga crítica de la mezcla. Se utiliza la mezcladora de doble husillo donde se fabrican diferentes mezclas y se estudia la evolución del par en función de las distintas cargas de polvo.

Se fabrican *feedstocks* cuya carga de polvo está comprendida entre el 63-67%, 69% y 70% (porcentaje en volumen de polvo). Teniendo en cuenta el valor de la carga crítica obtenido en el estudio del método de absorción del aceite (67% vol.), se seleccionan cargas por debajo y por encima de la carga crítica, así como la misma carga crítica. En el Anexo I se muestran las distintas composiciones y la masa que hay que mezclar para producir los diferentes *feedstocks*.

Una vez que se ha realizado el pesaje de cada material, el procedimiento que se ha llevado es el siguiente:

En primer lugar, tras haber pesado cada material, el PEG 4K, PEG 20K, CAB 30K y PTZ (este último para retrasar la temperatura de degradación de los polímeros), se introducen en un mismo vaso de precipitados y se cubre con un papel para evitar pérdidas de material. En otro vaso de precipitados se introduce la mezcla del polvo y por encima, se introduce el ácido esteárico para reducir la viscosidad. Se programa la temperatura de la mezcladora a 160 °C (para que se pueda fundir el *binder*) y las revoluciones se programan a 50 r.p.m.

Cuando todos los parámetros de la mezcladora están correctos, se introduce el primer vaso de precipitados que contiene los polímeros, previamente mezclados, para que se vayan fundiendo y se baja el pistón. Tras esperar 5 minutos, se introduce paulatinamente la mezcla de polvos y el ácido esteárico.

Durante el proceso de mezclado para producir el *feedstock*, se controla a través de un monitor la evolución del torque en el tiempo. El proceso de mezclado se realiza durante 60-80 minutos. A continuación, en la Figura 4.2 se muestran las curvas del torque con respecto al tiempo de las cargas con distinto porcentaje en volumen.

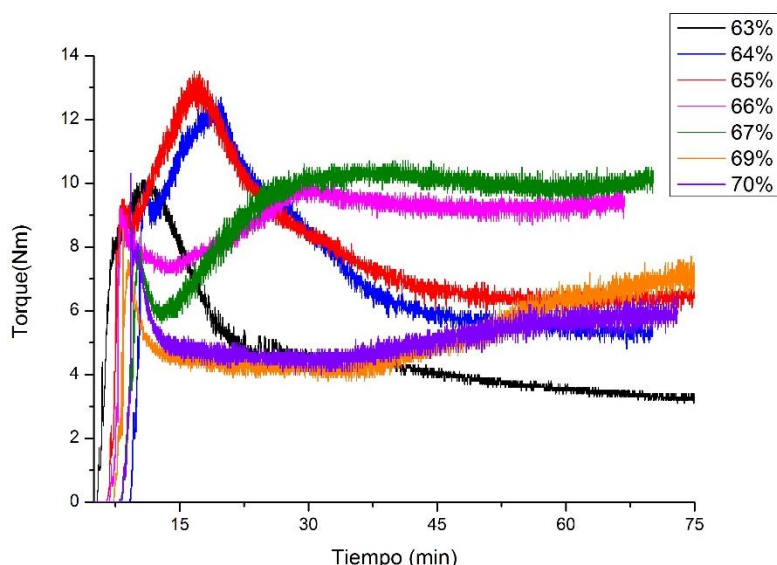


Figura 4.2. Reogramas de los *feedstocks* con cargas de distinto porcentaje en volumen

Tras la bajada del pistón, se cierra la cámara y aumenta el torque producido por el rozamiento entre las partículas, comenzando a formarse los aglomerados y a mojarse las partículas de polvo con el sistema ligante.

El aumento del torque ocurre debido a la reducción de espacios entre las partículas y, por lo tanto, a una menor fluidez del *feedstock*.

Una vez que se ha alcanzado el valor de torque máximo, comienza a descender hasta el punto en el que comienza a estabilizarse. Esto se debe a que la mezcla comienza a homogeneizarse.

En la Figura 4.3 se realizan las comparaciones de las curvas con distintos porcentajes en carga. La curva de la carga de 65% en vol. se toma como referencia para realizar la comparación con el resto de curvas. Dicho valor es el de referencia debido a que es una curva que alcanza la estabilidad y a que tiene un valor de torque y un comportamiento intermedio.

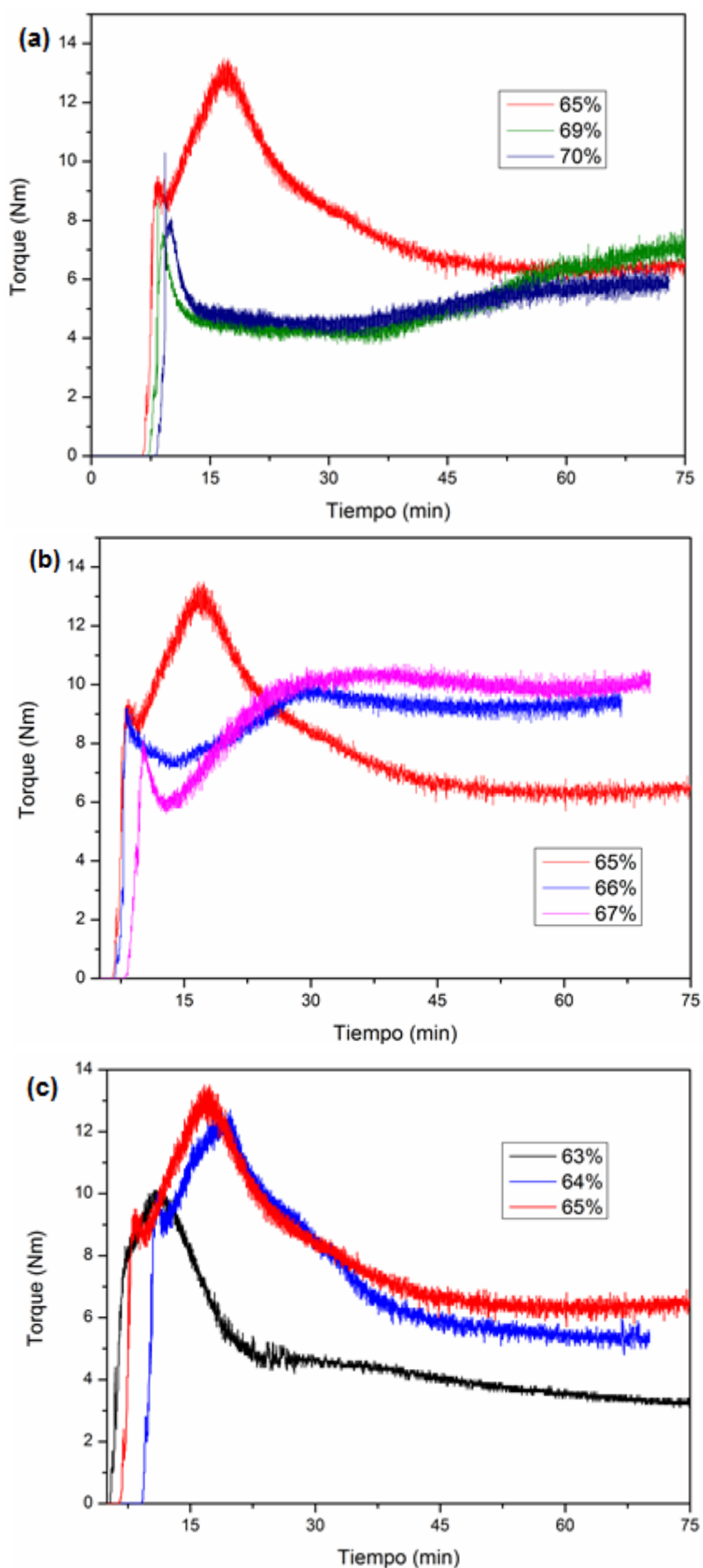


Figura 4.3. Comparación de las distintas curvas con diferentes porcentajes de carga en volumen. 70%, 69% y 65% vol. (a), 67%, 66% 65% vol. (b), 65%, 64% 63% vol. (c)

La primera comparación se realiza entre las curvas del 70%, 69% y 65% vol. (Figura 4.3a). En las curvas del 69% y 70% vol. se visualiza un comportamiento similar del torque con respecto al tiempo. No se produce una estabilización del torque debido a la elevada carga de polvos. El sistema ligante todavía sigue mojando las partículas del material, continúan formándose aglomerados debido al elevado torque por lo que la viscosidad también será elevada y es muy probable que haya mucha porosidad debido a la insuficiencia del sistema ligante. Estas dos cargas tienen un exceso de polvo que en etapas posteriores dificultará la inyección.

La segunda comparación se realiza entre las curvas del 67%, 66% y 65% vol. (Figura 4.3b). Se observa que las curvas del 66% y 67% vol. tienen un comportamiento similar y un valor del torque demasiado elevado y no estabilizado. Este valor demasiado elevado se traduce en la falta de fluidez del material y, por consiguiente, posibles problemas de inyección en la etapa posterior.

Por último, las curvas de 65%, 64% y 63% vol. (Figura 4.3c), muestran un comportamiento similar entre ellas. Estas curvas muestran un valor de torque más bajo, lo que implicaría que en etapas posteriores, la inyección se produzca con éxito. Estas tres cargas (63%, 64% y 65% vol.) se escogen como posibles candidatas para ser la carga óptima de polvo.

4.2.3. Medida de la densidad

En el picnómetro de helio se mide la densidad de los polvos de todos los *feedstocks* fabricados. La Figura 4.4 representa la densidad teórica y experimental frente a la carga de polvo en volumen. Las rectas rojas son aproximaciones lineales de los resultados obtenidos de la densidad experimental. Este método se utiliza para realizar la estimación de la carga crítica de la mezcla del sistema ligante y mezcla de polvo. Para medir la densidad teórica se utiliza la ecuación 3.2 del capítulo de materiales y procedimiento experimental.

$$\rho_{\text{Mezcla}} = \rho_{\text{povos}} \cdot \chi_{\text{povos}} + \rho_{\text{ligante}} \cdot \chi_{\text{ligante}} \quad (3.2)$$

Los resultados obtenidos en el picnómetro de helio se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Resultados obtenidos de la densidad en función de la carga de polvo.

Carga de polvo (% vol.)	Densidad teórica (g/cm ³)	Densidad experimental (g/cm ³)	Desviación estándar (g/cm ³)
63	4.27	4.31	0.001
64	4.32	4.32	0.007
65	4.36	4.35	0.006
66	4.41	4.39	0.016
67	4.46	4.46	0.012
69	4.56	4.59	0.004
70	4.61	4.62	0.011

La densidad teórica y experimental en función de la carga de polvo se representa en la Figura 4.4. La densidad teórica se obtiene de la ecuación 3.2 utilizando las fracciones volumétricas del polvo y sistema ligante (χ) y la densidad de la mezcla de los polvos (ρ). El resultado es una recta.

La densidad experimental se calcula, introduciendo en el picnómetro de helio los polvos de los *feedstocks*. Se realizan tres medidas de cada composición y se obtiene una media con su respectiva desviación estándar para observar su dispersión.

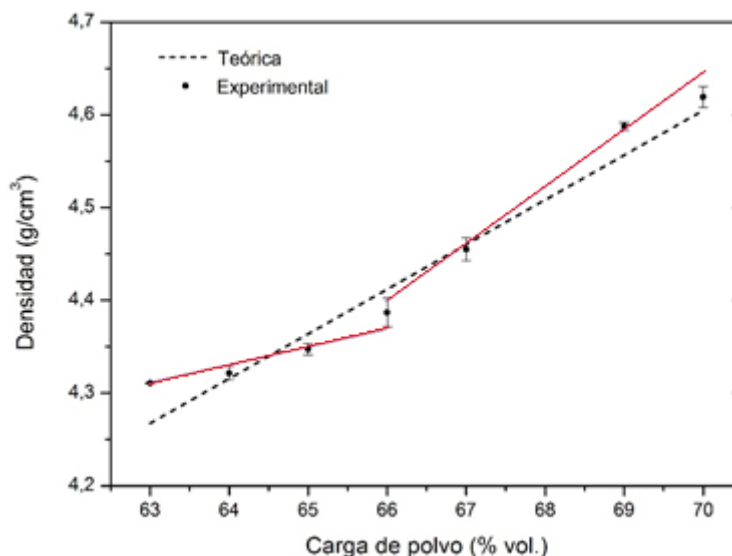


Figura 4.4. Medida de la densidad teórica y experimental y su desviación estándar de las diferentes cargas de *feedstocks*

La diferencia entre la densidad teórica y experimental no es significativa y el valor de la desviación estándar es muy pequeño, por lo que se puede decir que se generan mezclas homogéneas.

Para analizar los resultados y obtener la carga crítica mediante este método se aproximan los valores de densidad experimental a una recta (roja) para saber cuándo se produce un cambio de pendiente. Se puede observar que la carga del 66% produce un cambio de pendiente de las rectas, por lo tanto, mediante este método, se puede considerar que la carga crítica de polvo es del 66%.

Otra manera para determinar el valor de la carga crítica es, comparando el valor de la densidad teórica y experimental. Este método no es coherente ya que en la carga de polvo del 63%, hay mayor diferencia que en la de 66% o en la de 69%, valores que superan o se establece como la carga crítica.

4.2.4. Caracterización mediante MEB

En las Figura 4.5 y 4.6 se muestran las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de los diferentes *feedstocks* a 6500, 5000 y 1000 aumentos respectivamente. Se muestra la comparativa de *feedstocks* por debajo y por encima de la carga crítica obtenida mediante el método de absorción del aceite. Todas las imágenes se obtuvieron con electrones retrodispersados para diferenciar la composición de los *feedstocks*. De esta forma, el color gris claro corresponde a las partículas de acero, el gris oscuro al carbonitruro de titanio y el negro, a las porosidades o huecos.

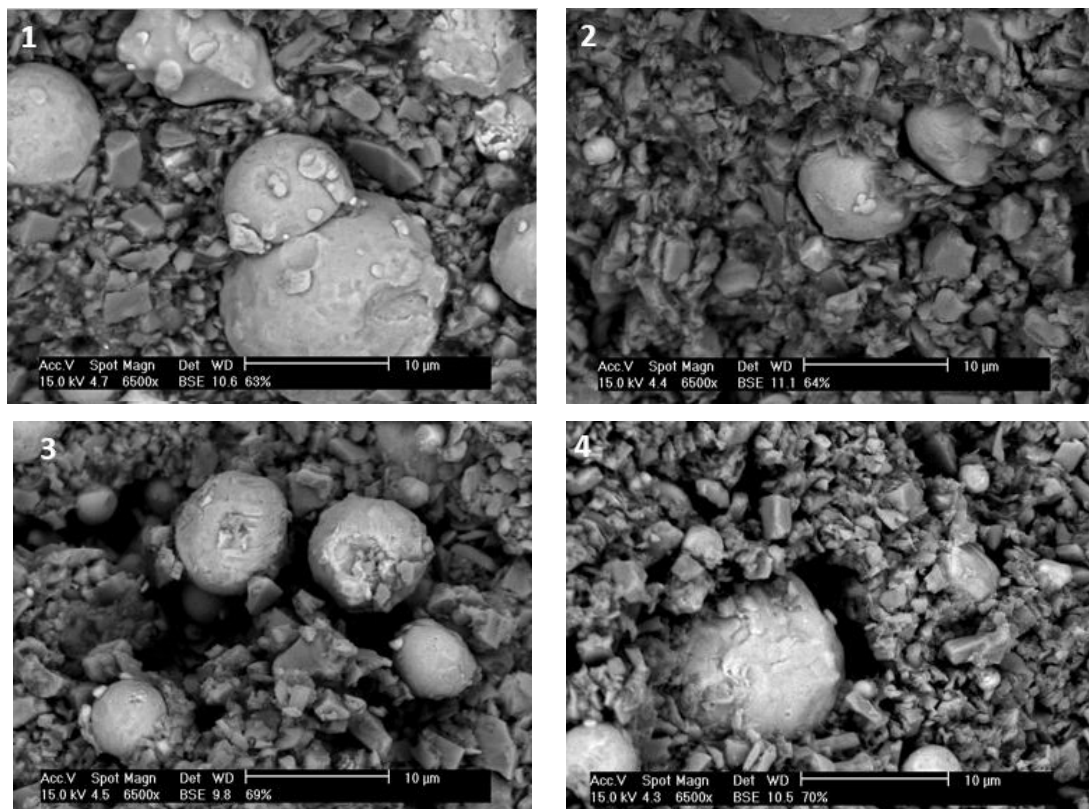


Figura 4.5. Superficies de los *feedstocks* a 6500x con 63% (1), 64% (2), 69% (3), 70% vol. (4)

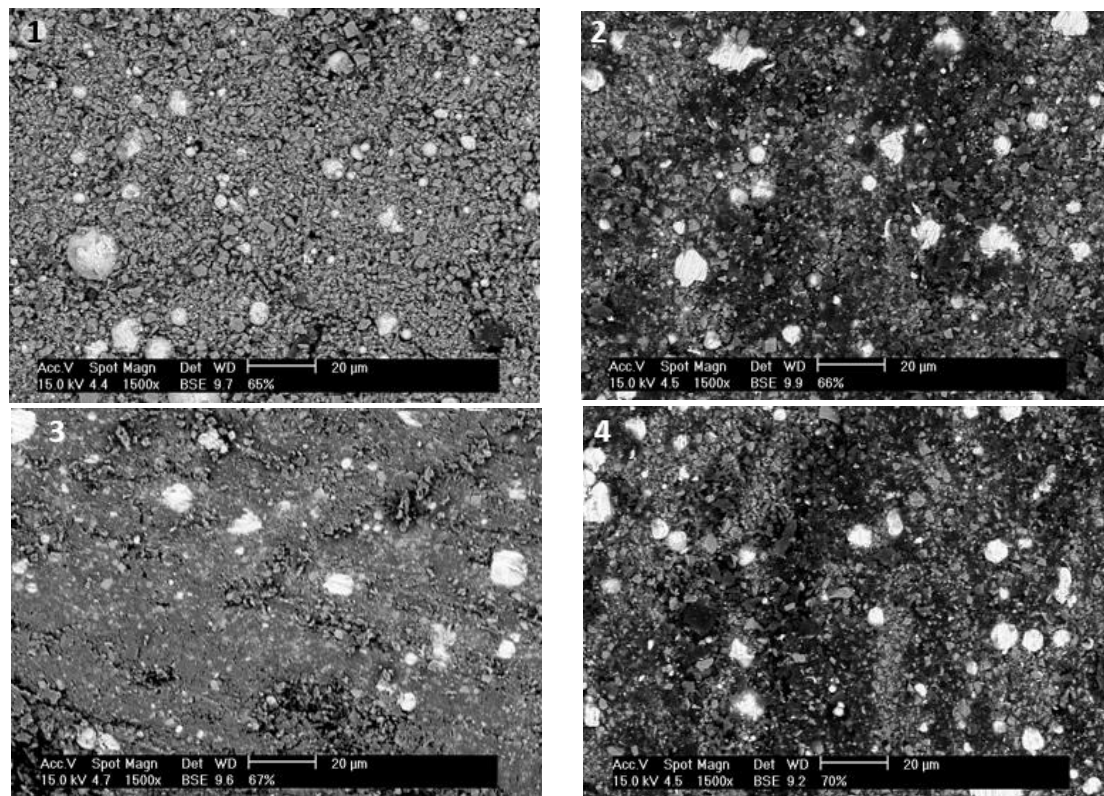


Figura 4.6. Superficies embutidas de los *feedstocks* a 1500x con 65% (1), 66% (2), 69% (3), 70% vol. (4)

Se observa claramente la microestructura y composición de los *feedstocks*. Son *feedstocks* que muestran una distribución homogénea, donde el acero está repartido uniformemente y las partículas de TiCN lo rodean. En todos los casos se observa que, en las muestras con menor porcentaje en carga de polvo se distribuye mejor el *binder* entre polvos y no se ven huecos o poros alrededor de las partículas de acero o entre las partículas de TiCN.

Por el contrario, la distribución del *binder* entre las partículas en las muestras con porcentajes en carga de polvo mayores a la carga crítica, no es homogénea y se observan claramente huecos y porosidad.

4.3. MOLDEO POR COMPRESIÓN

Los *feedstocks* elegidos (63%, 64% y 65%) se moldearon en forma de discos, utilizando una prensa automática de montaje en caliente OPAL 460. El molde utilizado consta de 7 agujeros de 12mm de diámetro y 2mm de espesor cada uno. Para realizar el cálculo del llenado de los agujeros del molde es preciso conocer la masa de polvo que se necesita, calculando el volumen total del molde ($2,104 \text{ cm}^3$) con un 33% de exceso la densidad del *feedstock*, se obtiene la masa necesaria para rellenar el molde (9,05g). El molde se coloca en la prensa y se rellena con los polvos. Es importante, previamente proteger el sistema con poliamida para evitar que el ligante y las muestras se queden pegadas en las paredes de la prensa.

En esta etapa, la temperatura de moldeo es un parámetro importante. Por esta razón se realizaron ensayos a diferentes temperaturas (160°C, 165°C y 170°C) para obtener las condiciones óptimas.

Las muestras obtenidas, se extraen del molde utilizando una herramienta especial diseñada única y exclusivamente para la extracción de las piezas moldeadas. Es necesario optimizar los parámetros para evitar defectos en las piezas. En la Figura 4.7 se muestran las piezas moldeadas con diferentes parámetros de temperatura de calentamiento.



Figura 4.7. Piezas conformadas a 160 °C (izquierda), 165 °C (centro), 170 °C (derecha)

La pieza de la izquierda se ha conformado a 160 °C existiendo roturas parciales de las piezas. A 170 °C, la muestra se fractura con facilidad al sacarla del molde con el útil especial, por lo que la temperatura idónea para la fabricación de las muestras es de 165 °C.

Los parámetros seleccionados para el conformado de las piezas se resumen en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Parámetros utilizados para la fabricación de piezas en la prensa OPAL 460

Temperatura de calentamiento	165°C
Presión	150 bar
Tiempo de calentamiento	15 min
Tiempo de enfriamiento	10 min

4.4. ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE

Como se describe en el capítulo 3, la eliminación del sistema ligante se lleva a cabo en dos etapas. Primero se realiza una eliminación con disolvente, en este caso se elimina el polietilenglicol (PEG) con agua y, posteriormente se realiza una eliminación térmica, utilizando un ciclo térmico.

4.4.1. Eliminación con agua

Los pasos realizados para la eliminación del polietilenglicol son los siguientes:

Las “*piezas en verde*”, es decir, las piezas tras la inyección, se introducen en agua para eliminar la mayor cantidad de PEG posible. El parámetro que se varió en este caso fue la temperatura del agua de *debinding*, manteniendo el mismo tiempo de inmersión. Las pruebas realizadas para optimizar las condiciones de *debinding* se resumen a continuación en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Pruebas de las muestras con diferentes parámetros de temperatura

Muestra	Temperatura [°C]		
	Inicial		
	Agua	Muestra	Número de muestras
1	24	24	3 de cada vol. %
2	60	24	3 de cada vol. %

Las temperaturas elegidas son 24 °C (temperatura ambiente) y 60 °C. Al aumentar la temperatura, aumenta la cinética de eliminación, pero a su vez esto podría conllevar a la aparición de defectos.

De cada composición (63%, 64% y 65%) se mide el diámetro, espesor y peso inicial de tres muestras y cada una se sumerge en 500ml de agua durante 5 horas, tiempo suficiente para que el agua penetre en toda la pieza y elimine la mayor cantidad de PEG.

Durante el tiempo de inmersión se realizan mediciones del espesor y diámetro cada media hora para obtener parámetros y observar la variación de dimensiones de las muestras debido al posible hinchamiento con el agua cuando entra en la pieza. En el Anexo II se muestran las variaciones del diámetro y el espesor de los dos ensayos realizados a temperatura ambiente y a 60°C. En la Figura 4.8 se muestra a modo de ejemplo la variación del espesor y del diámetro con respecto al tiempo de inmersión en el agua de la muestra con un 65% de carga durante el *debinding* a 60°C.

Finalizado el tiempo de inmersión de las muestras, se vuelven a medir el espesor y el diámetro y se pesa. Para secar las muestras y retirar la mayor cantidad de agua posible se introducen en una mufla (horno) durante una hora. Al sacar las muestras, se vuelven a pesar para observar la cantidad de agua perdida y poder conocer la cantidad de PEG eliminado.

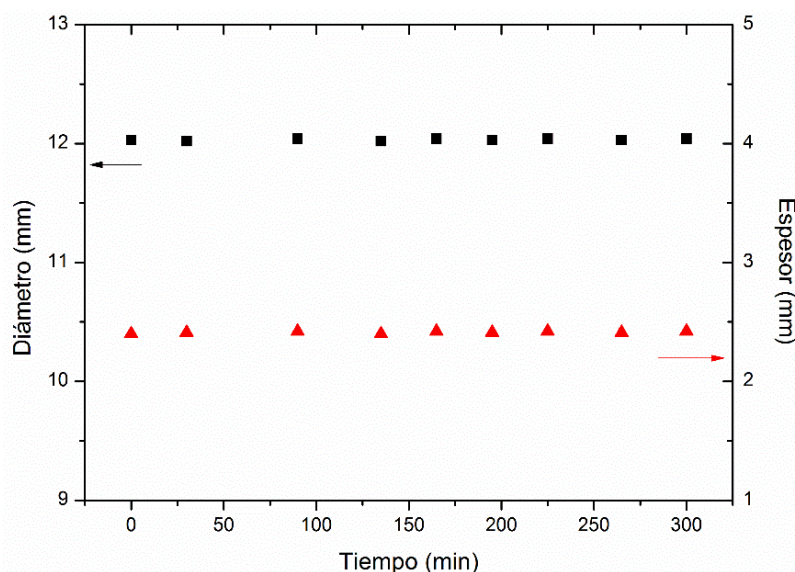


Figura 4.8. Variación del diámetro y espesor en función del tiempo durante el *debinding* en agua

Como se observa en la figura, no hay variación significativa en las dimensiones de las muestras, lo que implica que, tanto el *binder*, la carga el disolvente y la temperatura de *debinding* son adecuados para evitar fracturas, tensiones internas, hinchamiento o contracción de las muestras.

El experimento se repite, realizándolo a 60 °C, utilizando un calentador/agitador magnético como el que se muestra en la Figura 4.9. Con un termómetro, para controlar la temperatura en todo el proceso, se sumergen las muestras durante 5 horas.



Figura 4.9. Calentador/agitador magnético (BTC Private Limited)

Los resultados se muestran en la Tabla 4.5 obtenidos a partir del estudio de tres muestras de cada carga de polvo. En el Anexo III se muestran los cálculos más detallados y las variaciones de diámetro y espesor inicial y final. Utilizando las Ecuaciones 3.3 y 3.4 del capítulo de materiales y procedimiento experimental, se obtiene la cantidad de PEG eliminado (eficiencia).

$$m_{PEG} = \frac{m_o \cdot \% PEG}{100} \quad (3.3)$$

$$Eficiencia = \frac{m_o - m_f}{m_{PEG}} \cdot 100 \quad (3.4)$$

Tabla 4.5. Resultados de la eliminación con agua

$T [^{\circ}\text{C}]$	Carga [% Vol.]	m_o [g]	m_f [g]	% PEG	m_{PEG}	% PEG eliminado
24	63	1,126	1,069	7,1	0,080	71,1
	64	1,127	1,070	6,9	0,077	73,3
	65	1,138	1,084	6,6	0,075	72,5
60	63	1,124	1,054	7,1	0,08	87,6
	64	1,143	1,075	6,9	0,078	87,6
	65	1,125	1,061	6,6	0,074	86,4

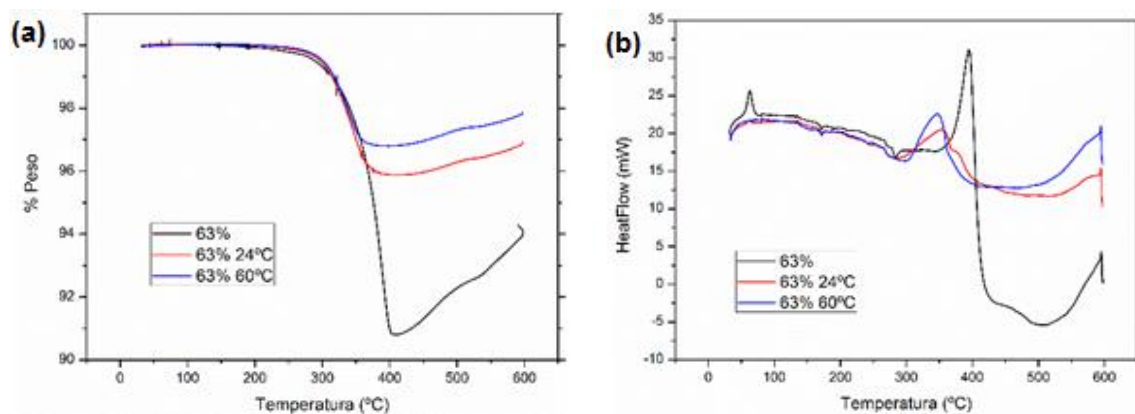
Los datos que se observan en la tabla, son el resultado de realizar tres ensayos de cada muestra, y obteniendo el valor promedio de cada una. La masa inicial (m_o) corresponde a la masa de la muestra antes de ser sumergida en agua. La masa final (m_f) corresponde con la masa de la muestra tras sacarla de la mufla. El % PEG en peso corresponde a la proporción de PEG que hay en cada muestra. La masa de PEG que hay en la muestra se calcula a través de la ecuación 3.3. Por último, para determinar el % PEG eliminado (eficiencia) se utiliza la Ecuación 3.4.

Los resultados que se obtienen, indican que a 60°C, se elimina mayor porcentaje de PEG. Para eliminar la misma cantidad de PEG a temperatura ambiente, sería necesario realizar el ensayo durante más tiempo.

4.4.2. Estudios termogravimétricos

Se estudian las muestras mediante análisis térmico simultáneo (STA por las siglas en inglés), las muestras originales (sin hacer *debinding* con agua) y las muestras a las que se les realizó el *debinding* a 24°C y 60°C. El objeto de este estudio es obtener la temperatura de degradación térmica. Con este análisis se obtiene la variación de flujo de calor con respecto a la temperatura y el porcentaje de pérdida de peso. Se realiza un calentamiento hasta 600°C a 10°C/min, con una atmósfera protectora de argón.

En la Figura 4.10 se muestra la termogravimetría (TG) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los *feedstocks* de 63%, 64% y 65% sin haber realizado el *debinding* con agua (negro) y habiéndolo realizado a 24°C (rojo) y 60°C (azul) para observar las pérdidas de masa que se producen durante el análisis térmico.



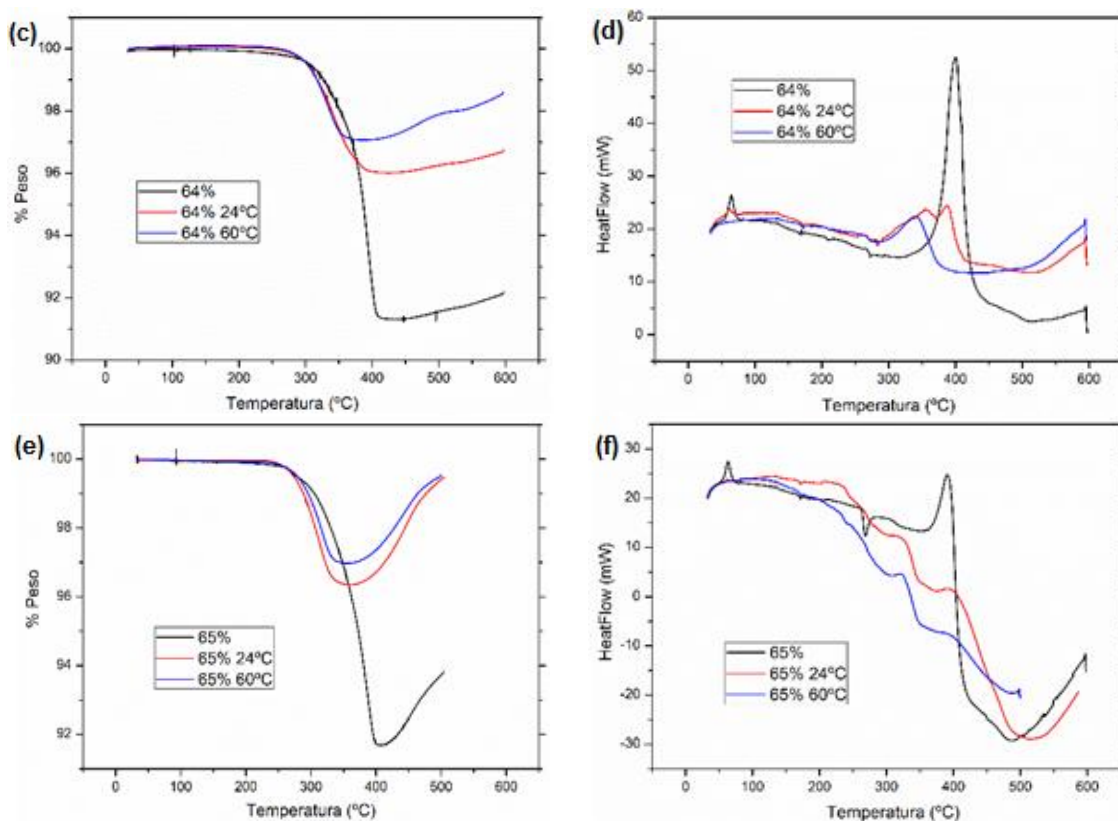


Figura 4.10. TG y DSC de feedstocks con carga 63% (a), (b), 64% (c), (d), 65% (e), (f)

Las figuras de la derecha corresponden con el DSC. Observando las curvas en las que no se ha realizado el *debinding* con agua, se observa un primer pico que corresponde con la temperatura de fusión del PEG en un intervalo de temperatura de 45-55°C. El segundo pico es mucho más pronunciado, en este pico se observa que comienza a degradarse el *binder*, en un rango comprendido entre 360-400°C. En cuanto a la curva de termogravimetría se observa que la pérdida de masa es mucho mayor en las piezas a las que no se les ha realizado el *debinding* con agua, ya que dicha pérdida, se corresponde con la eliminación tanto del PEG como del CAB contenido en la muestra.

Analizando las curvas de termogravimetría se observa que la pérdida en porcentaje de peso de las muestras a las que se le realiza el *debinding* a 60°C es menor que el resto. Esto se debe a que en el *debinding* se ha perdido la mayoría del PEG por lo que el porcentaje de masa que se pierde, en su mayoría es del polímero insoluble en agua, el CAB. La muestra a la que se le realizó el *debinding* a temperatura ambiente, tiene una pérdida en porcentaje en peso mayor que la realizada a 60°C, lo que indica que a 24°C se elimina menos PEG que a 60°C. Estos resultados corresponden con los obtenidos mediante el pesado simple de las muestras antes y después del *debinding*. Se podría decir que la eliminación del PEG con agua es más eficiente realizándolo a temperaturas mayores ya que la cinética de eliminación es mayor.

En torno a los 250°C comienza la caída de masa y se asocia con la degradación del CAB y del PEG. En torno a los 400°C se observa un cambio en la curva de termogravimetría y, la muestra comienza a ganar masa. Esto se debe, probablemente, a que el recipiente en el que se introduce la muestra es de alúmina (Al_2O_3), material utilizado por su alto punto de fusión, pero que puede reaccionar con el carbonitruro de titanio, produciéndose una ganancia de masa.

En la Figura 4.11 se muestra la gráfica del % de peso eliminado del sistema ligante para un mejor entendimiento de la Tabla 4.6.

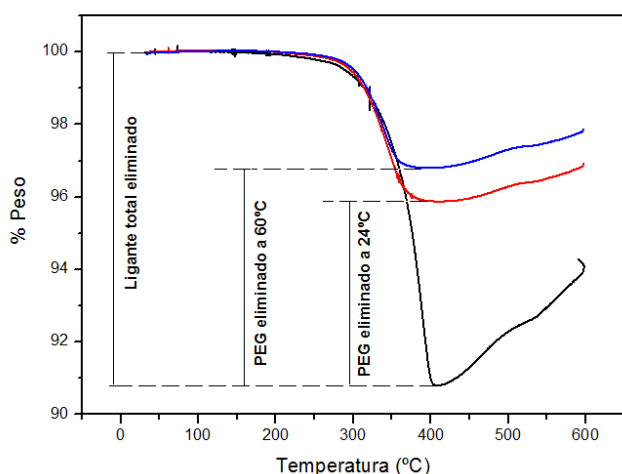


Figura 4.11: % peso eliminado de sistema ligante

En la Tabla 4.6 se resume numéricamente el porcentaje en masa de cada polímero que hay en cada porcentaje de carga de los *feedstocks* seleccionados y el porcentaje en masa eliminado de cada polímero y el total.

Tabla 4.6. Resumen del porcentaje eliminado de sistema ligante

Muestra	% Peso ligante teórico	% Peso ligante experimental	% Peso PEG	% Peso PEG eliminado	Eficiencia [%]
63% a 24°C	10.7	9.2	6.1	5	82
63% a 60°C				6	98
64% a 24°C	10.3	8.7	5.9	4.7	80
64% a 60°C				5.8	98
65% a 24°C	9.9	8.3	5.6	4.7	84
65% a 60°C				5.3	95

El %Peso del ligante teórico corresponde a la proporción de sistema ligante que hay en la muestra calculado de manera teórica. El % peso de ligante experimental corresponde a la pérdida de %Peso de la gráfica de la muestra original (negra). %Peso PEG corresponde a la cantidad de PEG que hay en la muestra calculado con %Peso ligante experimental (el 67% del sistema ligante total corresponde al PEG contenido en cada muestra). El %Peso PEG eliminado se obtiene mediante la diferencia entre la muestra original (negra) y la realizada a 24°C (roja) o a 60°C (azul). Por último, la eficiencia es, la cantidad eliminada de PEG con respecto al total que contiene cada muestra en tanto por ciento.

La pérdida de masa de la muestra original sin hacer el *debinding* (negra) corresponde a la eliminación total del sistema ligante en la muestra. La diferencia entre la muestra original y la realizada a 24°C (diferencia entre línea roja y negra) corresponde a la eliminación de PEG durante el *debinding* con agua, al igual que ocurre con la realizada a 60°C (diferencia entre línea azul y negra). Comparando la eficiencia entre el primer

método y del segundo, la diferencia radica en el porcentaje en peso del ligante. En el primero se asume que, tanto el sistema ligante como la carga, corresponden a los valores nominales (63%, 64% y 65%) mientras que en el segundo método se calcula la eficiencia con el porcentaje real (experimental) de carga y de sistema ligante.

En la tabla se observa, que la manera más eficiente para la eliminación del sistema ligante consiste en realizar un *debinding* en agua a 60°C y posteriormente una eliminación térmica.

A continuación, en la Figura 4.12 se muestra el flujo de calor de los *feedstocks* con *debinding* con agua a 60°C para determinar la temperatura a la que se debe realizar la eliminación térmica y diseñar el ciclo térmico para realizar el *debinding* en el horno.

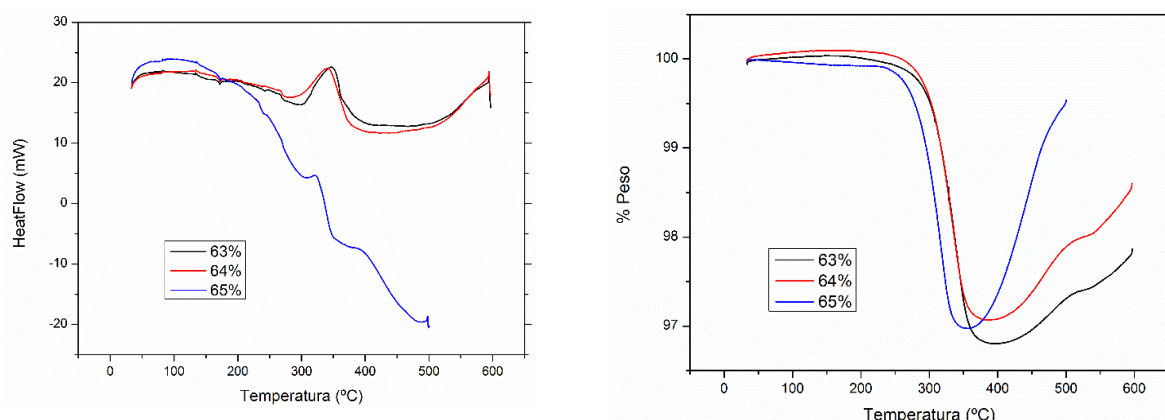


Figura 4.12. Calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría de los *feedstocks*

En la Figura 4.12 de la izquierda se muestra la gráfica de la calorimetría diferencial de barrido. El pico endotérmico se produce en un rango de temperatura entre 350-400°C, en la que comienza la degradación del *feedstock*. La gráfica de termogravimetría muestra la pérdida de masa en una sola etapa.

Con estos datos se puede diseñar el siguiente ciclo térmico (Figura 4.13):

- Una rampa de calentamiento a 2°C/min, desde la temperatura ambiente hasta 360°C.
- Mantenimiento de la temperatura durante 60 minutos.
- Enfriamiento a 5°C/min desde 360°C hasta temperatura ambiente.

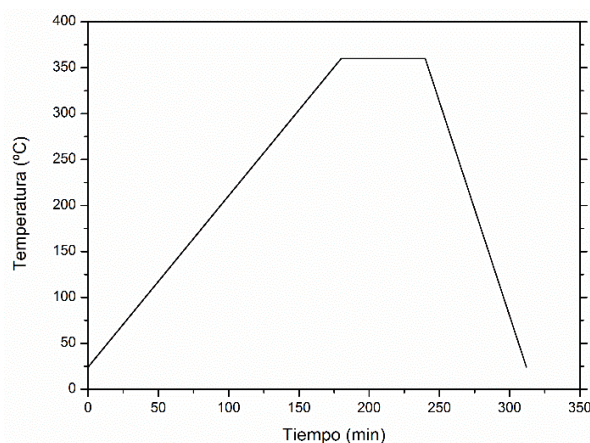


Figura 4.13. Ciclo térmico del sistema ligante

4.5. SINTERIZACIÓN

4.5.1. Estudios de los parámetros de sinterización

En esta etapa es muy importante que el acero alcance una fluidez suficiente para mojar las partículas de TiCN, generar el cermet y obtener la microestructura core/rim. Por esta razón, es necesario realizar la sinterización en fase líquida del acero inoxidable AISI 316L para obtener una adecuada mojabilidad.

Es preciso conocer la temperatura de fusión del acero, para ello se realiza un análisis térmico del material mediante un análisis térmico diferencial (DTA) y así estudiar los cambios que suceden en el material. Con este ensayo se obtienen las variaciones de flujo de calor con respecto a la temperatura y se pueden identificar los cambios de fase de los materiales. El ensayo se realiza a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, hasta una temperatura de 1480°C, en una atmósfera protectora de argón. Los resultados del ensayo se muestran en las Figuras 4.14 y 4.15.

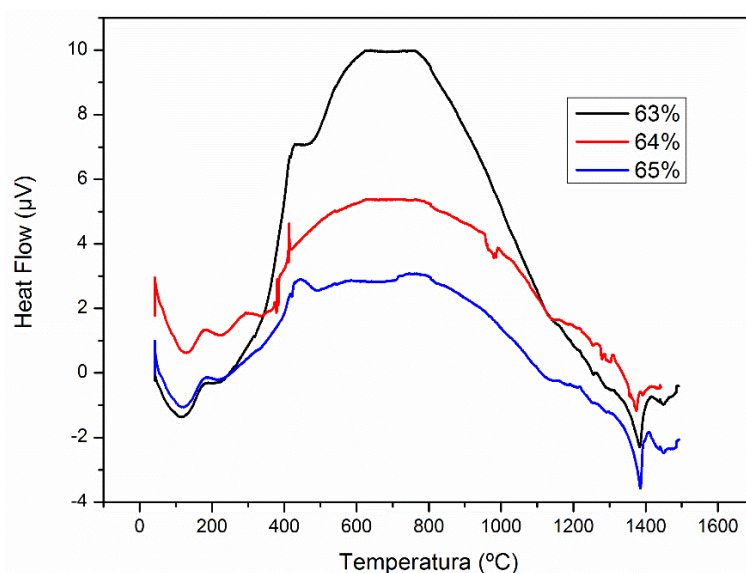


Figura 4.14. Curva de calorimetría diferencial de barrido de los feedstocks de 63, 64 y 65%

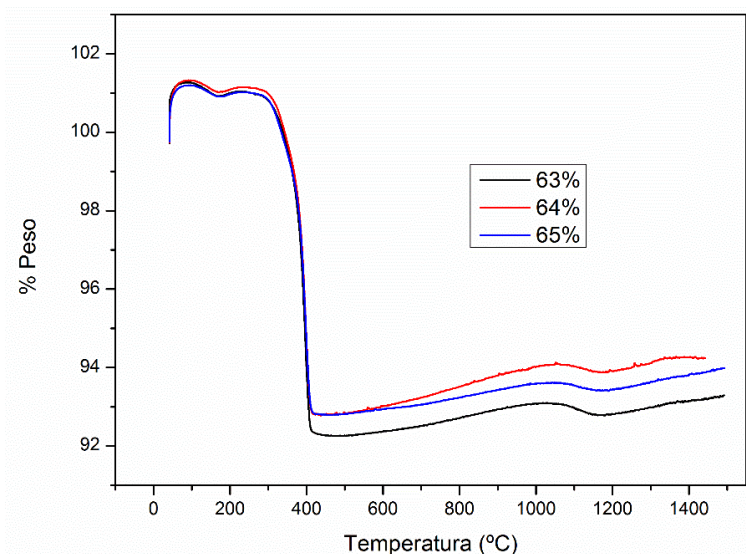


Figura 4.15. Termograma de los feedstocks de 63, 64 y 65%

La Figura 4.14 muestra el flujo de calor conforme se aumenta la temperatura. Se observa un pico endotérmico para cada carga de polvo. Ese pico hace referencia a la temperatura de fusión del acero inoxidable cuyos valores se muestran en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Temperatura de fusión del acero inoxidable de los feedstocks de 63, 64 y 65%

Carga de polvo [%vol.]	Temperatura de fusión [° C]
63	1384
64	1375
65	1386

La Figura 4.15 muestra el termograma de los polvos metálicos y cerámicos. Se observa la pérdida de masa correspondiente a la eliminación del sistema ligante (PEG, CAB, AE y PTZ).

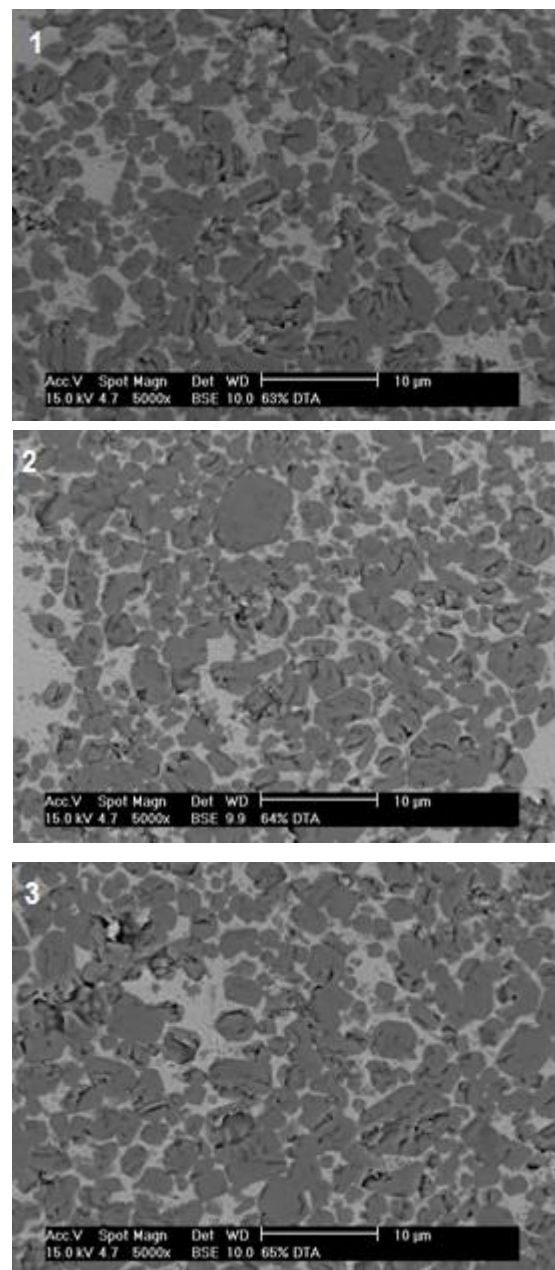


Figura 4.16. Microestructura de las cargas de 63% (1) 64% (2) y 65% (3) obtenidas en el DTA

La microestructura de las muestras se observa en la Figura 4.16 y corresponde a la de un material cermet de carbonitruro de titanio y acero inoxidable AISI 316L. En ellas se puede observar que por sinterización de fase líquida, el acero inoxidable se funde y moja a las partículas de carbonitruro de titanio, rodeándolas.

Una vez conocidas las temperaturas de fusión del acero de las diferentes composiciones se programa el ciclo térmico.

4.5.2. Resultados y análisis de la sinterización

Para el estudio de esta etapa se diseñan los ciclos térmicos para observar los parámetros que influyen (temperatura y tiempo).

El primer ciclo térmico se observa en la Figura 4.17.

- Una rampa de calentamiento a 5°C/min, desde la temperatura ambiente hasta 1350°C.
- Mantenimiento de la temperatura durante 60 minutos.
- Enfriamiento a 5°C/min desde 1350°C hasta temperatura ambiente.

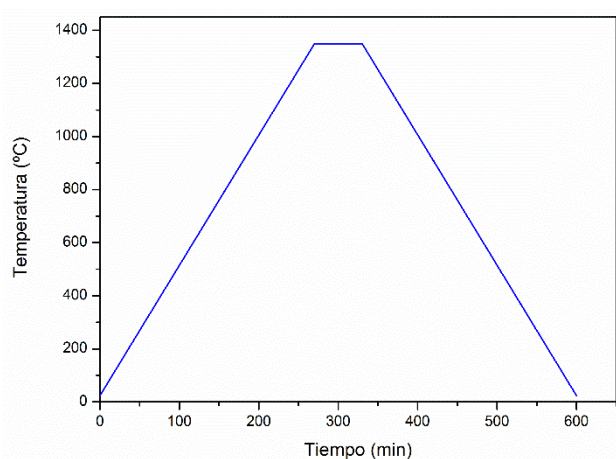


Figura 4.17. ciclo térmico de sinterización a 1350°C

La temperatura de 1350°C se establece por la razón de que al ser más denso el material metálico que el cerámico, a la hora de alcanzar la temperatura de fusión, el objetivo es que el acero inoxidable recubra todas las partículas de carbonitruro de titanio y que no se deposite en la parte inferior de la muestra.

Los resultados se observan en la Figura 4.18, utilizando el microscopio electrónico de barrido para observar la microestructura.

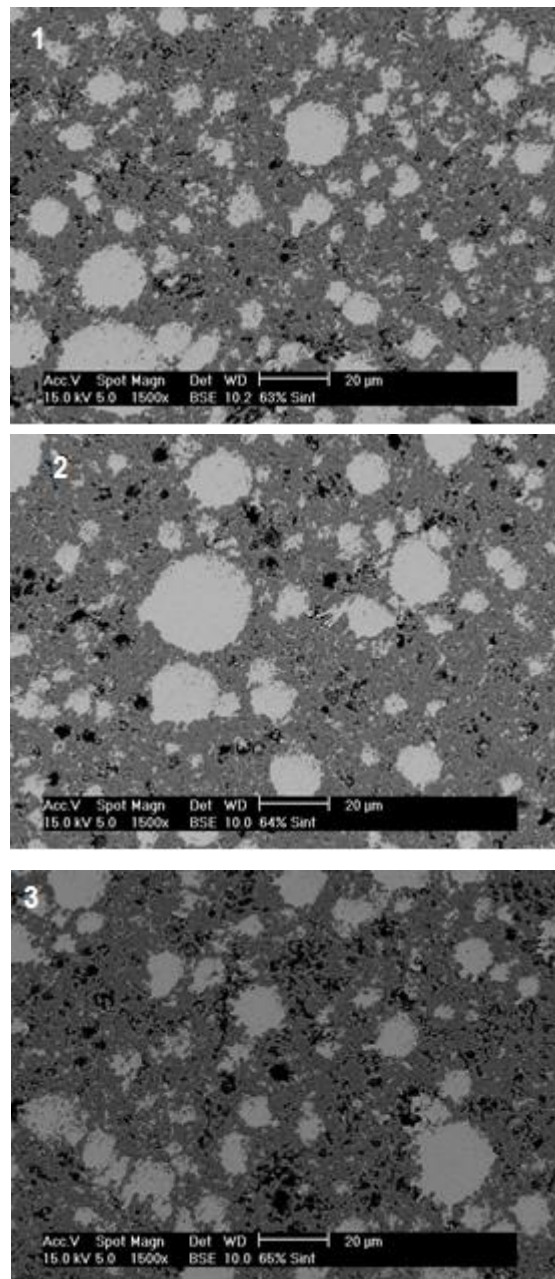


Figura 4.18. Microestructura de las cargas de 63% (1) 64% (2) y 65% (3) obtenidas en el horno de vacío a 1350°C

Como se observa, las partículas de acero inoxidable comienzan a mojar a las partículas del material cerámico, pero no las recubre. Por eso se propone la programación de otro ciclo térmico a la temperatura de fusión del acero, pero con un tiempo de mantenimiento menor para evitar que el acero se deposite en la parte inferior.

El segundo ciclo térmico se observa en la Figura 4.19.

- Una rampa de calentamiento a 5°C/min, desde la temperatura ambiente hasta 1385°C.
- Mantenimiento de la temperatura durante 30 minutos.
- Enfriamiento a 5°C/min desde 1385°C hasta temperatura ambiente.

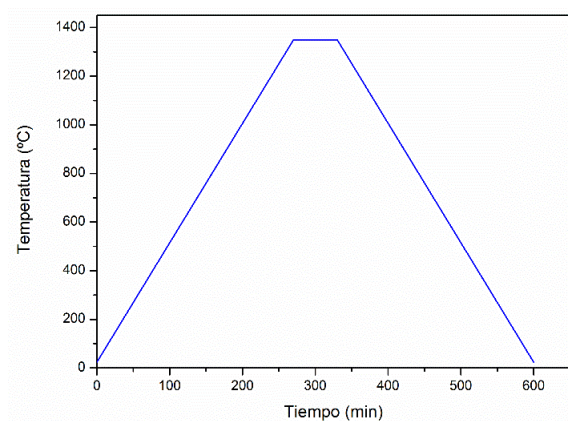


Figura 4.19. Ciclo térmico de sinterización a 1385°C

Los resultados se observan en la Figura 4.20, utilizando el microscopio electrónico de barrido para observar la microestructura.

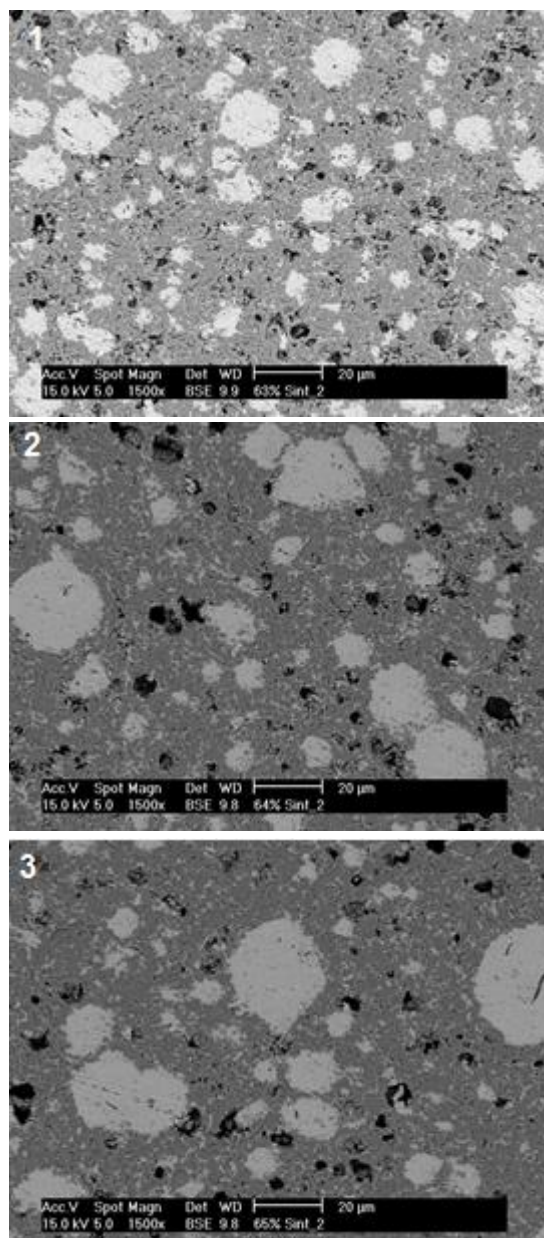


Figura 4.20. Microestructura de las cargas de 63% (1) 64% (2) y 65% (3) en el horno de vacío a 1385°C

Las partículas de acero mojan a las de carbonitruro de titanio, pero se observa que no lo hacen por completo. Por ello es necesario aumentar el tiempo de mantenimiento de la temperatura durante el ciclo térmico para que las partículas de acero puedan ocupar los huecos y mojar todas las partículas de carbonitruro de titanio.

Durante la preparación de las muestras para, posteriormente ser observadas en el microscopio, se observa que, al realizar el corte transversal, la muestra del 64% vol. de polvo tiene una grieta de dimensiones considerables que puede ocasionar defectos en las piezas. También se ve la elevada porosidad de la muestra. En la Figura 4.21 se muestra la grieta y la porosidad. Esta situación se observa en los dos estudios realizados a 1350°C y 1385°C.

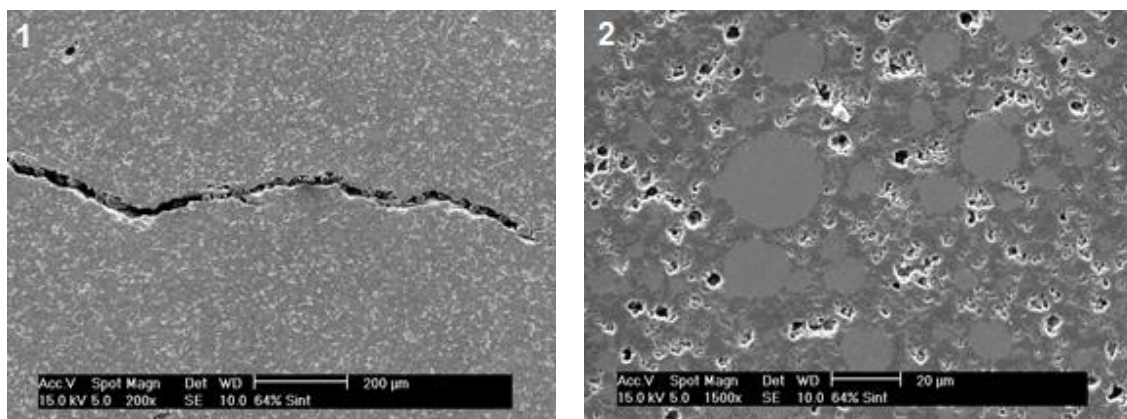


Figura 4.21. Fractura (1) y porosidad (2) de la muestra del 64% vol.

Las muestras sinterizadas se pesan y se introducen en el picnómetro de helio para medir su densidad. Los resultados se muestran en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Densidad sinterizada a 1385°C

Carga % vol.	Densidad [g/cm ³]	Densidad relativa [%]
63	5.76	95.2
64	5.38	88.9
65	5.46	90.2

Debido a la repetitividad de las grietas, la porosidad en los dos estudios y a la menor densidad, se descarta el porcentaje en volumen del 64%.

La densidad relativa que se alcanza una vez sinterizadas las muestras, es de un 95.2% en la muestra del 63% vol. y un 90.2% en la muestra del 65%. Los resultados obtenidos de la densidad de las muestras son favorecedores, ya que son comparables a los resultados obtenidos en otros estudios referentes a la fabricación de cermets y a PIM. Por ejemplo, al estudiar cermets fabricados por otras técnicas como la compresión de polvos y posterior sinterización, se encontró que su densidad relativa está entre el rango de 97.6 y 99.6% [1]. En otros estudios de PIM, utilizando el mismo sistema ligante de este TFG pero, con un material cerámico, se encontró que la densidad relativa del producto final sinterizado está en un rango entre un 81% y 90% [2]. Otro estudio en el que se utilizó la técnica PIM con acero inoxidable, la densidad relativa obtenida se encuentra en un rango entre un 85% y 95% [3]. Por tanto, se puede decir que los resultados obtenidos respecto a la densidad del cermet fabricado mediante PIM son comparables y competitivos con otros estudios.

Hay que tener en cuenta que se tiene mucho margen de mejora en la densificación de las muestras, ya que, todavía, se pueden mejorar los resultados optimizando el ciclo térmico (temperatura y tiempo de sinterización).

Referencias bibliográficas

- [1] P. Alvaredo Olmos, "Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe: estudio de la composición, microestructura y propiedades," Tesis Doctoral UC3M 2012.
- [2] C. A. Clemente, "Diseño y desarrollo de sistemas ligantes ecológicos para moldeo por inyección de polvos como una nueva ruta de procesamiento del circonio," Tesis Doctoral UC3M 2016.
- [3] M. E. Sotomayor Lozano, B. Levenfeld Laredo, and A. Várez Álvarez, "Desarrollo de los procesos de moldeo por inyección y extrusión de polvos para la obtención de piezas de aceros inoxidables dúplex y ferríticos," Tesis Doctoral UC3M 2010.

5. NORMATIVA

Las normativas seguidas durante el procedimiento experimental son:

- Ley 31/1995, de 8 de noviembre, de prevención de Riesgos Laborales [1].
- Real Decreto 1215/1997, de 18 de julio, sobre disposiciones mínimas de seguridad y salud para la utilización por los trabajadores de los equipos de trabajo [2].
- Real Decreto 485/1997, de 14 de abril, sobre disposiciones mínimas en materias de señalización de seguridad y salud en el trabajo [3].
 - Anexo I: Disposiciones mínimas de carácter general relativas a la señalización de seguridad y salud en el lugar de trabajo.
 - Anexo II: Colores de seguridad.
 - Anexo III: Señales en forma de panel.
 - Anexo V: Comunicaciones verbales.
 - Anexo VII: Disposiciones mínimas relativas a diversas señalizaciones.
 - 1. Riesgos, prohibiciones y obligaciones.
 - 2. Riesgo de caídas, choques y golpes.
 - 5. Equipos de protección contra incendios.
- Real Decreto 773/1997, de 30 de mayo, sobre disposiciones mínimas de seguridad y salud relativas a la utilización por los trabajadores de equipos de protección individual [4].
 - Anexo I: Lista indicativa y no exhaustiva de equipos de protección individual.
 - 3. Protectores de los ojos y de la cara.
 - 4. Protección de las vías respiratorias.
 - 5. Protección de manos y brazos.
 - Anexo III: Lista indicativa y no exhaustiva de actividades y sectores de actividades que pueden requerir la utilización de equipos de protección individual.
 - 3. Protección ocular o facial. Gafas de protección para manipulación o utilización de productos ácidos.
 - 4. Protección respiratoria. Equipos de protección respiratoria.
 - 6. Protección del tronco, brazos y manos. Guantes. Manipulación de productos ácidos y trabajos con masas ardientes.
 - Anexo IV: Indicaciones no exhaustivas para la evaluación de equipos de protección individual.

Notas Técnicas de Prevención [5]

- NTP 139: El trabajo con pantallas de visualización.
- NTP 276: Eliminación de residuos en el laboratorio: procedimientos generales.
- NTP 359: Seguridad en el laboratorio: gestión de residuos tóxicos y peligrosos en pequeñas cantidades.
- NTP 432: Prevención de riesgo en el laboratorio. Organización y recomendaciones generales.
- NTP 518: Prevención del riesgo en el laboratorio. Utilización de equipos de protección individual (II): gestión.

Referencias bibliográficas

- [1] Ley 31/1995, de 8 de noviembre, de prevención de Riesgos Laborales. Disponible: https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-1995-24292
- [2] Real Decreto 1215/1997, de 18 de julio, sobre las disposiciones mínimas de seguridad y salud para la utilización por los trabajadores de los equipos de trabajo. Disponible: <http://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-1997-17824>
- [3] Real Decreto 485/1997, de 14 de abril, sobre disposiciones mínimas en materias de señalización de seguridad y salud en el trabajo. Disponible: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1997-8668>
- [4] Real Decreto 773/1997, de 30 de mayo, sobre disposiciones mínimas de seguridad y salud relativas a la utilización por los trabajadores de equipos de protección-individual. Disponible: http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Normativa/TextosLegales/RD/1997/773_97/PDFs/realdecreto773199730demayosobredisposicionesminimasdese.pdf
- [5] NOTAS TÉCNICAS DE PREVENCIÓN: Ministerio de Empleo y Seguridad Social, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), documentación,NTP. Disponible: <http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.a82abc159115c8090128ca10060961ca/?vgnextoid=db2c46a815c83110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD>

6. COSTES

En este capítulo se realiza el cálculo del coste del proyecto que se ha llevado a cabo. Los costes se resumen en:

- **Coste de materiales:** A través del precio obtenido en la página web por cada fabricante, y conociendo la cantidad utilizada de cada material, se calcula el coste de los materiales utilizados durante el proceso experimental que se resumen en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Coste de los materiales

MATERIALES	Cantidad	Precio unitario [€]	Cantidad utilizada	Precio Total [€]
Polvo AISI 316L	2 kg	264.0	629.99 g	83.2
Polvo TiCN	5 kg	2000.0	906.49 g	362.6
PEG 4K	250 g	24.0	80.19 g	7.7
PEG 20K	1 kg	41.1	26.66 g	1.0
CAB 30K	250 g	11.,5	49.14 g	23.5
AE	500 g	29.0	3.60 g	0.2
PTZ	250 g	30.3	0.96 g	0.1
Vaso de precipitados	1 ud	2.2	9.00 g	19.7
Termómetro	1 ud	8.0	1	8.0
Lijas	1 ud	2.0	10	21.9
Resina	1 kg	19.9	50.00 g	1.0
TOTAL: 529 €				

- **Coste de los equipos:** Para este apartado hay que calcular el coste de depreciación que sufren los equipos por motivos funcionales, tecnológicos y físicos. Para calcular dicha depreciación se utiliza el concepto de amortización, que se calcula mediante la Ecuación 6.1.

$$CA = \frac{\text{Valor de adquisición} - \text{Valor residual}}{\text{Vida útil}} \quad (6.1)$$

- Valor de adquisición: es el precio por el cual se compra el equipo.
- Valor residual: es el valor del bien, en el momento que ha perdido su valor una vez utilizado durante ciertos años de vida.
- Vida útil: es la duración que se estima del bien.

A través del Artículo 3.3 RIS Real Decreto 634/2015, de 10 de Julio de 2015, se obtiene el número de horas de una maquinaria ligera para realizar una amortización acelerada para un año, cuyo dato es de 2000 horas/año.

En la Tabla de coeficientes de la Agencia Tributaria, se obtiene el valor para calcular los años de vida útil de cada equipo.

El valor residual se estima entre un 10-15% del valor de adquisición. En la Tabla 6.2 se resume el coste de amortización de los equipos.

Tabla 6.2. Coste de amortización de los equipos

EQUIPOS	Precio [€]	Amortización [año]	Valor residual [€]	Amortización anual [€]
Túrbula	6719.0	8	671.9	755.89
Balanza	1302.0	5	130.2	234.36
Mezcladora de rotores	3528.8	8	352.9	396.99
Trituradora	17272.8	8	1727.3	1943.19
Embutidora	4903.4	8	490.3	551.63
Picnómetro	12250.0	8	1225.0	1378.13
STA	28340.4	8	2834.1	3188.30
DTA	28432.3	8	2843.2	3198.63
Horno vacío	26680.0	8	2668.0	3001.50
Horno debinding	19456.0	8	1945.6	2188.80
SEM	96131.0	8	9613.1	10814.74

Una vez calculado el coste de amortización lineal, dividiendo por el número de horas de uso al año, se obtiene el coste de uso por hora que se muestra en la Ecuación 6.2.

$$\text{Coste de uso} = \frac{CA}{\text{Horas uso/año}} \quad (6.2)$$

En la Tabla 6.3 se obtiene el coste total de los equipos utilizados.

Tabla 6.3. Coste de los equipos

EQUIPOS	Horas uso/año	€/hora	Uso [h]	Coste [€]
Túrbula	2000	0.38	35	13.22
Balanza	2000	0.12	2	0.23
Mezcladora de rotores	2000	0.19	10	1.98
Trituradora	2000	0.97	1	0.97
Embutidora	2000	0.28	3.5	0.96
Picnómetro	2000	0.69	7	4.82
STA	2000	1.59	22.5	35.86
DTA	2000	1.60	17	27.18
Horno vacío	2000	1.50	72	108.05
Horno debinding	2000	1.09	72	78.79
SEM	2000	5.41	6	32.44
TOTAL 304.60 €				

En este apartado se debe incluir también el coste de mantenimiento y el coste de uso (energía utilizada).

- **Coste del personal:** Durante este estudio también se debe incluir el coste del personal involucrado. Son las retribuciones percibidas por el tiempo empleado en el proyecto. En la Tabla 6.4 se muestran los costes.

Tabla 6.4. Coste del personal.

Personal	Tiempo del proyecto [h]	Coste [€/hora]	Coste total [€]
Ingeniero recién titulado	400	25	10000
Supervisor	100	50	5000
Total: 15000 €			

El coste total del procedimiento experimental se muestra en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5. Coste total del procedimiento experimental

Coste Total	€
Coste personal	15000
Coste materiales	529
Coste equipos	304.56
TOTAL: 15833.56€	

Referencias Bibliográficas

Agencia Estatal de Administración Tributaria (AEAT), “Amortización del inmovilizado”.
http://www.agenciatributaria.es/AEAT.internet/en_gb/Inicio/Ayuda/Manuales__Folletos__y_Videos/Manuales_de_ayuda_a_la_presentacion/Ejercicio_2016/_Ayuda_Modelo_100/7__Cumplimentacion_IRPF__I_/7_5__Rendimientos_de_actividades_economicas/7_5_4__Actividades_agricolas__ganaderas_y_forestales_en_estimacion_objetiva/7_5_4_6__Amortizacion_del_inmovilizado/7_5_4_6__Amortizacion_del_inmovilizado.html

Agencia Estatal de Administración Tributaria (AEAT), “Amortización”.
http://www.agenciatributaria.es/AEAT.internet/Inicio/_Segmentos_/Empresas_y_profesionales/Empresas/Impuesto_sobre_Sociedades/Periodos_impositivos_a_partir_de_1_1_2015/Base_imponible/Amortizacion/_En_que_periodo_deberan_amortizarse_los_elementos_patrimoniales_del_inmovilizado_material__intangible_e_inversiones_inmobiliarias_.shtml

Agencia Estatal de Administración Tributaria (AEAT), “Tablas de coeficiente de amortización-lineal”.
http://www.agenciatributaria.es/AEAT.internet/Inicio/_Segmentos_/Empresas_y_profesionales/Empresas/Impuesto_sobre_Sociedades/Periodos_impositivos_a_partir_de_1_1_2015/Base_imponible/Amortizacion/Tabla_de_coeficientes_de_amortizacion_lineal_.shtml

7. CONCLUSIONES

Las conclusiones parciales de este trabajo se resumen a continuación:

- **Conclusiones con respecto a la optimización de la etapa de preparación del *feedstock*.**

Con los métodos utilizados para determinar la carga crítica (reometría de torque, análisis de la densidad y método de absorción del aceite) se determinan las cargas críticas en un rango relativamente amplio. Por ello es necesario realizar diferentes estudios para fijar la carga de polvo de manera más segura.

Con estos estudios se puede descartar los porcentajes en volumen del 66%, 67%, 69% y 70%, debido a que los *feedstocks* con la carga de polvo en volumen citados tienen unos valores del torque demasiado elevados, lo que provocaría falta de fluidez en el material por el exceso de carga de polvo y, en la etapa posterior de inyección se producirían problemas. El valor del torque tampoco se estabiliza. Esto se debe a que el sistema ligante continúa mojando las partículas.

Las cargas del 63%, 64% y 65% tienen un valor del torque menor y cuya curva se estabiliza. Los resultados observados en el MEB (Microscopio Electrónico de Barido) muestran la distribución homogénea. Estos resultados son favorecedores para las posteriores etapas (inyección, *debinding* y sinterización).

- **Conclusiones con respecto a la etapa de *debinding*.**

El *debinding* con agua destilada a 60°C se elimina mayor cantidad de PEG, que al hacerlo a 24°C. La cinética de eliminación es mayor. Para eliminar la misma cantidad de PEG a temperatura ambiente sería necesario aumentar el tiempo del ensayo.

Las condiciones óptimas para realizar el *debinding* térmico son: calentamiento a 360°C, mantener esa temperatura durante 60 minutos y por último realizar un enfriamiento a 5°C/min.

- **Conclusiones con respecto a la etapa de sinterización.**

La primera condición de sinterización (1350°C y mantenimiento de la temperatura durante 60 minutos) es insuficiente para que el acero inoxidable moje a las partículas de carbonitruro de titanio. Es necesario diseñar un nuevo ciclo térmico.

La segunda condición de sinterización (1385°C y mantenimiento de la temperatura durante 30 minutos) es insuficiente para que el acero inoxidable moje por completo a las partículas de carbonitruro de titanio. Es necesario aumentar el tiempo de mantenimiento de la temperatura. Es necesario diseñar otro ciclo térmico.

Sin embargo, las piezas obtenidas mediante este segundo ciclo de sinterización, muestran una buena densidad (>90%), muy competitiva respecto a la densidad que se obtiene normalmente mediante otros procesos pulvimetalúrgicos.

Tras la observación de las muestras en el Microscopio Electrónico de Barrido se concluye que la muestra del 64% vol. de polvo se descarta debido a la fractura que se observa al realizar el corte transversal y también, a su elevada porosidad. La calidad de las piezas obtenidas no es la deseada.

La conclusión global que se obtiene después de realizar este estudio es la siguiente:

El presente Trabajo Fin de Grado demuestra la viabilidad y optimización de un *feedstock* respetuoso con el medio ambiente para obtener piezas de cermet (acero inoxidable AISI 316L y carbonitruro de titanio) por moldeo por inyección de polvos. Se han logrado fabricar por primera vez, piezas de cermet tipo $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ -Acero inoxidable AISI 316L en proporción 70-30 en volumen mediante un proceso PIM utilizando un sistema ligante amigable con el medio ambiente.

8. LÍNEAS FUTURAS

Las futuras líneas de investigación que se plantean como trabajos futuros son las siguientes:

- Realizar la inyección de los polvos metálicos y cerámicos en una inyectora adecuada para este tipo de materiales.
- Estudio del *debinding* con agua a temperatura ambiente. Establecer las condiciones necesarias (tiempo del ensayo) para que la eliminación del polietilenglicol (PEG) sea destacable.
- Optimización del ciclo térmico en la etapa de sinterización para que las partículas de acero inoxidable mojen por completo a las partículas de carbonitruro de titanio y lograr una buena calidad del producto.
- Caracterización de las piezas sinterizadas (densidad, fases, microestructura y tamaño del grano).
- Estudio de las propiedades mecánicas del material sinterizado (dureza, módulo de elasticidad, tenacidad a la fractura, resistencia a flexión y resistencia al desgaste).

ANEXO I - Proporciones de cada material

- 63% polvo 37% sistema ligante

	Material	Porcentaje en volumen (%)	Densidad (g/cm³)	Peso (g)
<i>Ligante</i>	CAB 30K	30	1.2590	6.71
	PEG 20K	16.75	1.2242	3.64
	PEG 4K	50.25	1.2268	10.95
	AE	2.5	1.01	0.45
	PTZ	0.5	1.34	0.119
<i>Polvo</i>	TiCN	70	5.1	107.96
	AISI 316L	30	8.27	75

- 64% polvo 36% sistema ligante

	Material	Porcentaje en volumen (%)	Densidad (g/cm³)	Peso (g)
<i>Ligante</i>	CAB 30K	30	1.2590	6.53
	PEG 20K	16.75	1.2242	3.54
	PEG 4K	50.25	1.2268	10.65
	AE	2.5	1.01	0.436
	PTZ	0.5	1.34	0.116
<i>Polvo</i>	TiCN	70	5.1	109.65
	AISI 316L	30	8.27	76.21

- 65% polvo 35% sistema ligante

	Material	Porcentaje en volumen (%)	Densidad (g/cm³)	Peso (g)
<i>Ligante</i>	CAB 30K	30	1.2590	6.35
	PEG 20K	16.75	1.2242	3.44
	PEG 4K	50.25	1.2268	10.36
	AE	2.5	1.01	0.42
	PTZ	0.5	1.34	0.11
<i>Polvo</i>	TiCN	70	5.1	111.4
	AISI 316L	30	8.27	77.4

- 66% polvo 34% sistema ligante

	Material	Porcentaje en volumen (%)	Densidad (g/cm³)	Peso (g)
<i>Ligante</i>	CAB 30K	30	1.2590	6.16
	PEG 20K	16.75	1.2242	3.35
	PEG 4K	50.25	1.2268	10.06
	AE	2.5	1.01	0.41
	PTZ	0.5	1.34	0.11
<i>Polvo</i>	TiCN	70	5.1	113.1
	AISI 316L	30	8.27	78.6

- 67% polvo 33% sistema ligante

	Material	Porcentaje en volumen (%)	Densidad (g/cm³)	Peso (g)
<i>Ligante</i>	CAB 30K	30	1.2590	5.98
	PEG 20K	16.75	1.2242	3.25
	PEG 4K	50.25	1.2268	9.76
	AE	2.5	1.01	0.4
	PTZ	0.5	1.34	0.11
<i>Polvo</i>	TiCN	70	5.1	114.81
	AISI 316L	30	8.27	79.79

- 69% polvo 31% sistema ligante

	Material	Porcentaje en volumen (%)	Densidad (g/cm³)	Peso (g)
<i>Ligante</i>	CAB 30K	30	1.2590	5.62
	PEG 20K	16.75	1.2242	3.05
	PEG 4K	50.25	1.2268	9.17
	AE	2.5	1.01	0.38
	PTZ	0.5	1.34	0.1
<i>Polvo</i>	TiCN	70	5.1	118.24
	AISI 316L	30	8.27	82.17

- 70% polvo 30% ligante

	Material	Porcentaje en volumen (%)	Densidad (g/cm³)	Peso (g)
<i>Ligante</i>	CAB 30K	30	1.2590	5.44
	PEG 20K	16.75	1.2242	2.95
	PEG 4K	50.25	1.2268	8.88
	AE	2.5	1.01	0.36
	PTZ	0.5	1.34	0.1
<i>Polvo</i>	TiCN	70	5.1	119.95
	AISI 316L	30	8.27	83.36

Cálculo para realizar la masa de polvo del sistema ligante o mezcla de polvo.

$$m \text{ (g)} = 48 \text{ cm}^3 \cdot \frac{\% \text{ carga polvo}}{100} \cdot \frac{\% \text{ volumen}}{100} \cdot \rho_{\text{material}} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$$

ANEXO II - Variaciones del diámetro y el espesor

Las medidas que se muestran en las tablas, corresponden al promedio de tres ensayos de cada una de las mediciones mostradas.

- 500 ml de agua destilada a 24°C

Tiempo	Inicial		30 min		90 min		135 min		165 min	
63%	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e
	12.02	2.34	12.15	2.36	11.67	2.15	11.67	2.04	11.68	2.04
	195 min		225 min		265 min		300 min		Final	
	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e
	11.70	2.04	11.70	2.03	11.69	2.06	11.71	2.03	12.06	2.35
Tiempo	Inicial		30 min		90 min		135 min		165 min	
64%	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e
	12.04	2.42	11.98	2.43	11.68	2.08	11.67	2.05	11.69	2.08
	195 min		225 min		265 min		300 min		Final	
	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e
	11.68	2.05	11.72	2.07	11.72	2.06	11.69	2.05	12.03	2.38
Tiempo	Inicial		30 min		90 min		135 min		165 min	
65%	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e
	12	2.44	12.01	2.47	11.69	2.11	11.69	2.11	11.73	2.09
	195 min		225 min		265 min		300 min		Final	
	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e
	11.71	2.09	11.71	2.08	11.72	2.08	11.71	2.11	12.01	2.41

- 500 ml de agua destilada a 60°C

Tiempo	Inicial		30 min		90 min		135 min		165 min	
63%	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e
	12.00	2.36	12.04	2.42	12.1	2.38	12.04	2.37	12.08	2.39
	195 min		225 min		265 min		300 min		Final	
	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e
	12.02	2.37	12.04	2.36	12	2.35	12.05	2.35	12.03	2.34
Tiempo	Inicial		30 min		90 min		135 min		165 min	
64%	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e
	12.05	2.35	12.06	2.38	12.05	2.42	12.06	2.45	12.03	2.45
	195 min		225 min		265 min		300 min		Final	
	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e
	11.96	2.41	12.04	2.43	12.02	2.43	12.04	2.44	11.97	2.37
Tiempo	Inicial		30 min		90 min		135 min		165 min	
65%	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e
	12.03	2.40	12.02	2.41	12.04	2.42	12.02	2.40	12.04	2.42
	195 min		225 min		265 min		300 min		Final	
	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e	Ø	e
	12.03	2.41	12.04	2.42	12.03	2.41	12.04	2.42	11.97	2.34

ANEXO III - Eliminación de PEG (Debinding)

		Inicial			Final			Secado a 60 °C		
24°C		m	Ø	e	m	Ø	e	m	Ø	e
63%	1	1.1319	12.07	2.35	1.1261	11.71	2.03	1.0745	12.01	2.35
	2	1.1246	11.97	2.34	1.1205	11.71	2.03	1.0674	12.11	2.35
	3	1.1221	12.01	2.34	1.1187	11.7	2.02	1.0656	12.05	2.34
64%	1	1.1231	12.07	2.43	1.1181	11.68	2.04	1.0653	12.04	2.36
	2	1.1281	12.03	2.41	1.1261	11.69	2.05	1.073	12.02	2.39
	3	1.1296	12.01	2.42	1.1259	11.69	2.06	1.0728	12.02	2.4
65%	1	1.1546	12.02	2.47	1.1543	11.71	2.1	1.0994	12	2.43
	2	1.1263	11.98	2.45	1.1267	11.71	2.13	1.0727	12.04	2.41
	3	1.1326	12	2.4	1.1324	11.71	2.11	1.0784	12	2.39

		Inicial			Final			Secado a 60 °C		
60°C		m	Ø	e	m	Ø	e	m	Ø	e
63%	1	1.1242	11.95	2.35	1.1091	12.07	2.35	1.0548	12.04	2.34
	2	1.1233	12.05	2.36	1.1077	12.02	2.35	1.0526	12.02	2.34
64%	1	1.1433	12.05	2.34	1.1333	12	2.44	1.0755	11.99	2.36
	2	1.1428	12.05	2.35	1.1343	12.07	2.43	1.0739	11.95	2.37
65%	1	1.1299	12	2.4	1.1264	12.02	2.4	1.0649	11,96	2,32
	2	1.1321	12.05	2.39	1.1282	12.05	2.43	1.0678	11,98	2,36
	3	1.1055	11.94	2.36	1.1005	11.95	2.34	1.0425	11.96	2.35

Cálculo de la pérdida de %PEG:

$$m_{PEG} = \frac{m_o \cdot \%PEG}{100}$$

$$\%PEG_{Eliminado} = \frac{m_o - m_f}{m_{PEG}} \cdot 100$$

T [°C]	Carga [% Vol.]	Masa inicial [g]	Masa final [g]	% PEG peso	Masa de PEG	% PEG eliminado
24	63	1,1262	1,0692	7,122	0,080	71,11
	64	1,1269	1,0704	6,853	0,077	73,25
	65	1,1378	1,0835	6,589	0,075	72,47
	63	1,1238	1,0537	7,122	0,08	87,56
60	64	1,1431	1,0747	6,853	0,078	87,63
	65	1,1245	1,0606	6,589	0,074	86,39

